

УДК 541.64:539.3

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ БЛАГОРОДНЫЙ МЕТАЛЛ–ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА

© 2010 г. А. Л. Волынский*, Н. И. Никонорова*, А. В. Волков*, М. А. Москвина*, А. А. Тунян**,
Н. Г. Ярышев**, О. В. Аржакова*, А. А. Долгова*, Е. Г. Рухля*, Е. С. Трофимчук*,
С. С. Абрамчук*, Л. М. Ярышева*, Н. Ф. Бакеев*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119992 Москва, Воробьевы горы, д. 1, стр. 3

**Московский педагогический государственный университет, химический факультет
119882 Москва, Невзижский переулок, 3
e-mail:volynskii@mail.ru

Поступила в редакцию 17.09.2009 г.

Приведен метод получения новых видов нанокompозитов на основе полиэтилентерефталата, поливинилхлорида и полипропилена и благородных металлов (Ag и Pt). Он включает в себя создание нанопористой полимерной матрицы методом крейзинга с одновременным введением в нее прекурсоров благородных металлов (AgNO_3 и H_2PtCl_6). Последующее *in situ* восстановление указанных прекурсоров приводит к получению металлополимерных нанокompозитов. Обсуждаются перспективы практического использования разработанного метода создания металлополимерных нанокompозитов.

ВВЕДЕНИЕ

Создание нанокompозита, в том числе и с полимерной матрицей, предусматривает следующие стадии. Во-первых, необходимо измельчить, по крайней мере, один из компонентов такого композита до наноразмеров. Во-вторых, нужно перемешать компоненты системы до получения однородной смеси. И, наконец, необходимо каким-либо способом стабилизировать полученную систему, чтобы избежать ее самопроизвольного расслоения, обусловленного термодинамической несовместимостью компонентов. Все три перечисленные выше процедуры являются достаточно сложными физико-химическими задачами, и для их реализации приходится преодолевать значительные трудности. В настоящее время имеется большое разнообразие методов получения нанокompозитов, в частности, с полимерной матрицей. Многие из этих методов весьма сложны и трудоемки, поэтому они далеки от внедрения в повседневную практику [16].

В данной работе применен другой подход к созданию нанокompозитов, принципиально отличающийся от сформулированного выше. Он заключается в предварительном создании нанопористой полимерной матрицы, которая потом может быть заполнена вторым компонентом. Если размеры пор в такой матрице не будут превышать нескольких нанометров, то и вводимый компонент будет диспергирован в ней до наноразмеров и таким образом задача получения нанокompозита будет решена. Главными проблемами в этом случае являются создание полимерной матрицы с наноразмерными порами и способ введения в нее второго компонента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пленки аморфного неориентированного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 100 мкм и неориентированные волокна ПЭТФ толщиной 35 мкм, промышленные пленки изотактического полипропилена (ПП) толщиной 140 мкм, отожженные при температуре 140°C в течение 2 ч, и неориентированные промышленные пленки поливинилхлорида (ПВХ) толщиной 180 мкм.

Указанные пленки и волокна деформировали в среде специально подобранных растворов – адсорбционно-активных жидкостей, содержащих прекурсоры для получения металлических наночастиц Ag и Pt. Величину эффективной объемной пористости пленок при растяжении в жидких средах определяли по приращению объема образца в процессе деформации.

Количество введенных в полимер неорганических наночастиц определяли двумя методами: гравиметрическим – по изменению массы исходной пленки и термогравиметрическим – по определению массы сухого остатка, образовавшегося после выжигания полимерной матрицы. Исследования проводили с помощью термоанализатора TA4000 фирмы Mettler с использованием приставки TG50.

Фазовый состав композитов оценивали методом дифракции рентгеновских лучей в больших углах, используя дифрактометр ДРОН-4, излучение CuK_α ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$).

С полученных образцов готовили ультратонкие срезы алмазным ножом при комнатной температуре (ультрамикротом Reichert-Jung, Германия). По-

лученные срезы переносили на медные электронно-микроскопические сеточки с формваровым покрытием. Просмотр образцов осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе Leo-912, AB Omega, K. Zeiss (Германия). Возможности данного прибора позволяют снять также микродифракцию электронов с определенного участка образца и провести его элементный анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сформулированная проблема в рамках данной работы будет решаться с использованием явления крейзинга полимеров в жидких адсорбционно-активных средах (ААС). Крейзинг полимеров – это одно из самых характерных и своеобразных проявлений эффекта Ребиндера [7, 8]. Как и в классическом случае, особенности эффекта Ребиндера в полимерах выявляются при их деформации в ААС. Этот вид деформации (растяжение) приводит к самодиспергированию твердого полимера на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные микропустотами примерно такого же размера. Важно отметить, что размеры фибрилл и разделяющих их микропустот составляют ~1–100 нм [9–13], то есть, попадают в размеры фаз, характерные для наноконкомпозитов.

Поскольку развитие такого рода нанопористой структуры возможно только при ее непрерывном заполнении окружающей жидкой средой, то крейзинг полимера одновременно открывает эффективный путь доставки в формирующуюся нанопористую структуру практически любых веществ [7, 10, 14, 15]. Очевидно, что введение в нанопористую структуру крейзованного полимера второго компонента автоматически приводит к созданию наноконкомпозита, поскольку размер частиц введенной второй фазы не может превысить размер пор. Третье условие – стабилизация возникшей наноструктуры – также легко выполняется, благодаря структурным особенностям крейзинга. Дело в том, что в процессе деформации полимера в ААС на первых этапах, при малых степенях растяжения, самопроизвольно возникает и развивается система взаимосвязанных пор нанометрового размера, пронизывающих весь объем полимера и непрерывно заполняемых окружающей жидкостью. В ходе дальнейшей деформации нанопористая структура крейзованного полимера эволюционирует таким образом, что при высоких степенях вытяжки в ААС происходит ее коллапс, в результате которого имеет место резкое уменьшение эффективного диаметра пор. Если в ААС растворена некая добавка, то при коллапсе нанопористой структуры происходит механический захват (“запечатывание”) этого растворенного компонента в виде наноразмерного включения [7, 10, 15]. Указанная особенность структуры крейзованного полимера обеспечивает стабилизацию возникающего наноконкомпозита и препятствует слиянию обра-

зовавшихся в крейзах наночастиц несовместимого с полимером второго компонента, поскольку миграция наночастиц практически невозможна в стеклообразном или кристаллическом полимере.

В связи с изложенным выше предпринимались неоднократные попытки использования крейзинга для создания разного рода наноконкомпозитов. Наиболее просто указанная задача решается, если вводимый в полимер второй компонент хорошо растворим в ААС [16, 17] или когда расплав второго компонента сам является ААС [18]. В этих условиях возникающая в процессе крейзинга нанопористая структура полимера эффективно заполняется вторым компонентом, что приводит к получению наноконкомпозита с полимерной матрицей путем простой вытяжки полимера в надлежащим образом подобранном растворе необходимой добавки. Очевидно, что в этом случае получение наноконкомпозита может быть легко оформлено в виде непрерывного процесса, поскольку для ориентационного вытягивания полимерных пленок и волокон существует и широко используется современное высокопроизводительное оборудование.

Проблема получения наноконкомпозита значительно усложняется, если в полимерную матрицу необходимо ввести второй компонент, не растворимый в ААС. Именно такая ситуация возникает при необходимости “организовать” наночастицы металла в полимерной матрице, что и является целью данной работы. Задача получения указанных наноконкомпозитов успешно решалась и в этом случае с использованием крейзинга полимеров в ААС. Поскольку металлы нерастворимы в органических средах (типичных ААС), для этого приходилось вводить в крейзованную нанопористую полимерную структуру вещества-прекурсора, растворимые в ААС, с последующей их реакцией *in situ*, приводящей к образованию наночастиц металла непосредственно в полимерной матрице. В частности, в работе [19] в нанопористую структуру полимера путем крейзинга вводили KI, а затем полученный продукт выдерживали в растворе AgNO₃, в результате чего в нанопорах полимера происходило выделение кристаллов AgI. Последующая обработка полученного материала фотопроявителем приводила к образованию кристаллитов металлического серебра в нанопористой структуре полимера.

Другой подход к получению металлополимерных наноконкомпозитов открывает использование метода встречной диффузии. В этом случае крейзованную полимерную пленку помещают в диализную ячейку, в одной камере которой находится водный раствор соли металла, например AgNO₃, а в другой – водный раствор NaCl [20]. Указанные компоненты диффундируют навстречу друг другу в нанопористой крейзованной полимерной матрице, встречаются в ней и взаимодействуют с образованием нерастворимого продукта – AgCl. Отжиг полу-

ченного нанокompозита приводит к выделению металлического серебра в наносоостоянии непосредственно в полимерной матрице. Если одну из камер указанной диализной ячейки заполнить раствором эффективного восстановителя, например, борогидрида натрия, то выделение металла в нанопорах крейзованного полимера можно осуществить в одну стадию [21].

Можно также упомянуть электрохимический метод получения металлополимерных нанокompозитов [22]. В этом случае крейзованную полимерную пленку помещают на катод электрохимической ячейки, заполненной раствором соли металла. При электрохимическом восстановлении происходит в первую очередь заполнение металлом пор в крейзованной полимерной матрице с образованием металлополимерного нанокompозита.

Необходимо отметить, что хотя все приведенные выше методики приводят к получению металлополимерных нанокompозитов, они имеют общий недостаток с практической точки зрения. В первых двух случаях скорость образования металлической фазы в полимерной матрице лимитируется скоростью диффузии низкомолекулярных компонентов в растворе. Диффузионные процессы, как известно, весьма растянуты во времени и поэтому не имеют перспектив с практической точки зрения. Методы встречной диффузии и электрохимического осаждения в полимерной матрице являются принципиально периодическими и не могут быть оформлены в виде непрерывного высокоскоростного процесса.

Указанные обстоятельства вынуждают искать новые пути получения металлополимерных нанокompозитов, лишенные указанных выше недостатков и поэтому более перспективные в практическом плане. Ниже приведены результаты исследований по разработке методов получения новых видов металлополимерных нанокompозитов на основе ПЭТФ, ПП и ПВХ с одной стороны и благородных металлов – с другой, а также результаты изучения их структуры и некоторых свойств. Целью данной работы является также попытка создания методов получения металлополимерных нанокompозитов, лишенных отмеченных выше недостатков.

1. Нанокompозиты ПЭТФ–серебро

Выбор серебра был обусловлен тем обстоятельством, что его введение в синтетические и природные полимеры придает им стойкие антибактериальные и антигнилостные свойства. Благодаря этой особенности серебра вокруг материалов, его содержащих, образуется “защитная зона”, свободная от микроорганизмов. Обычно указанный эффект достигается простой поверхностной обработкой волокон или тканей (в основном на основе целлюлозы и ее производных) растворами солей серебра. Благодаря наличию у макромолекул активных функцио-

нальных групп ионы серебра сорбируются в поверхностном слое указанных текстильных материалов и придают им необходимые бактерицидные свойства. Однако этот эффект оказывается нестойким и недолговечным, поскольку соли серебра легко десорбируются при стирке, неизбежно используемой при эксплуатации текстильных материалов.

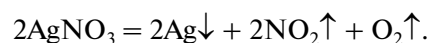
Метод крейзинга позволяет вводить модифицирующие компоненты в объем полимера, что, очевидно, выгодно его отличает в прикладном аспекте от метода поверхностной обработки. Очень важным является то обстоятельство, что для модификации полимеров методом крейзинга условие наличия у них активных функциональных групп не является обязательным. Фиксация добавки в полимере осуществляется не в результате ее химического взаимодействия с активными функциональными группами полимера, а путем механического захвата структурой деформируемого полимера из-за соизмеримости нанопор в его структуре и молекулярных размеров вводимой добавки [10].

Следовательно, первой задачей является подбор ААС, способной, с одной стороны, крейзовать модифицируемый полимер, а с другой – содержать необходимую модифицирующую добавку.

В связи с этим для получения нанокompозитов и введения серебра в пленки или волокна ПЭТФ их деформирование проводили в водно-спиртовом растворе AgNO_3 . Присутствие изопропилового спирта обеспечивало деформирование ПЭТФ по механизму крейзинга, в результате чего в полимере формировалась пористая наноструктура, заполненная модифицирующим раствором, содержащим AgNO_3 . Затем образцы сушили для удаления жидкой среды и получали пленку (волокно) ПЭТФ, содержащее прекурсор (AgNO_3), необходимый для последующего образования в структуре полимера металлического серебра.

Концентрация низкомолекулярных соединений, введенных из раствора в крейзованный полимер, определяется в общем случае пористостью полимера и содержанием модифицирующего вещества в растворе. Пористость ПЭТФ составляла величину, близкую к 50%, и повышение концентрации AgNO_3 в растворе от 0.05 до 2.5% приводило к увеличению содержания серебра в нанокompозите от следового до 2.5 мас. %.

Известно, что разложение азотнокислого серебра до нуль-валентного серебра может происходить как в условиях термического отжига, так и при световом воздействии. Реакция в свободном объеме протекает по схеме



Время УФ-облучения предварительно было подобрано по глубине окраски пленки. В процессе УФ-облучения молочно-белая пленка ПЭТФ, содержащая AgNO_3 , постепенно приобретала корич-

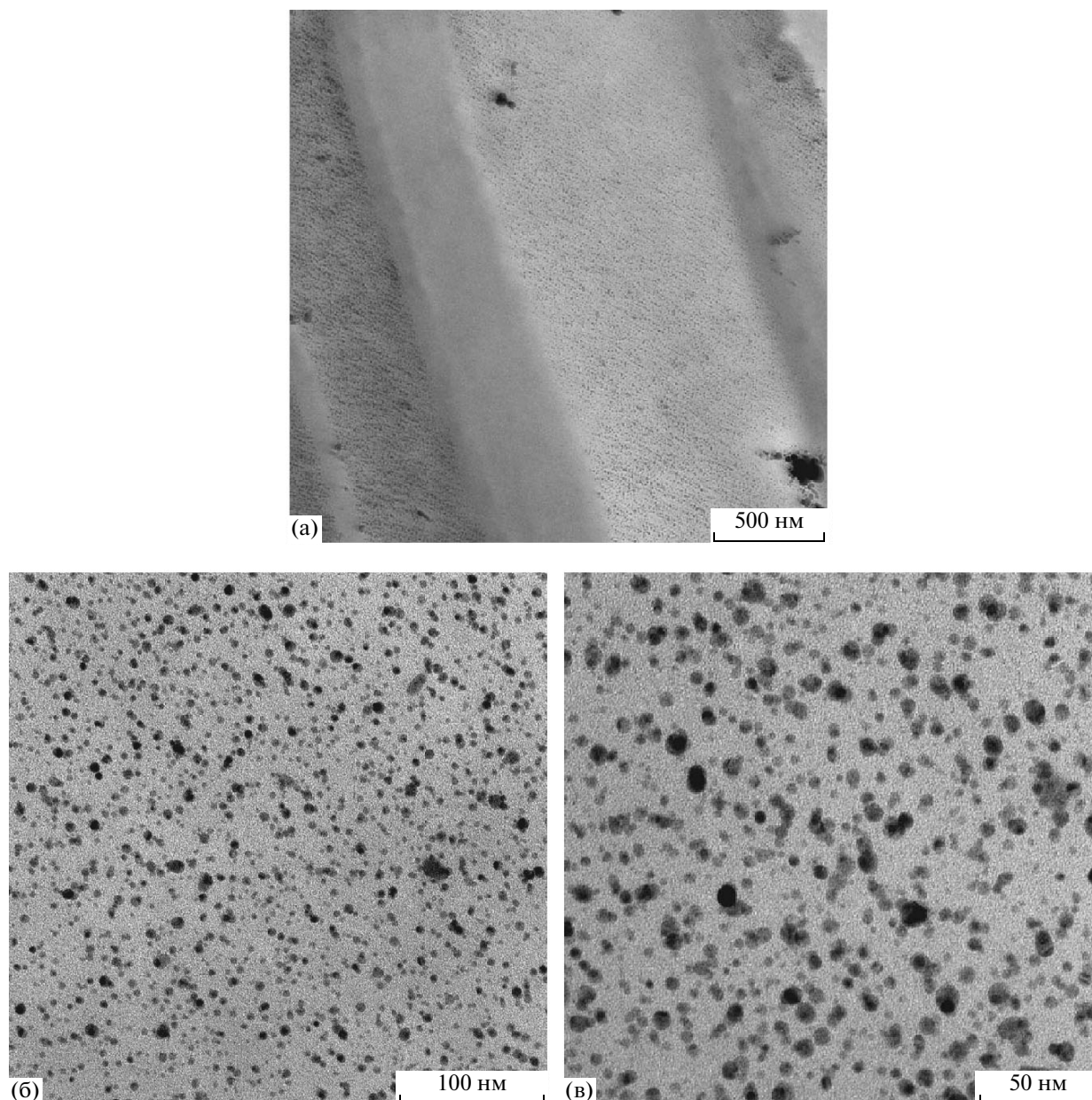


Рис. 1. Микрофотографии ультратонкого среза пленки ПЭТФ–серебро (2.5 мас. %), полученные при различных увеличениях.

невую окраску, что, очевидно, связано с выделением в ее структуре металлического серебра.

Подтверждением тому, что в процессе УФ-облучения пленки с AgNO_3 происходит химическая реакция с образованием металлического серебра, служат данные рентгеноструктурного анализа. Появляющийся на дифрактограмме максимум в области $2\theta = 38.2^\circ$ относится к кристаллической фазе серебра.

Ранее [10] структура крейзованных полимеров была изучена, в основном, с помощью сканирующего электронного микроскопа, однако только

данные просвечивающей электронной микроскопии позволяют судить о тонкой структуре получаемого нанокompозита. В настоящей работе структурно-морфологические исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием ультратонких срезов.

На рис. 1 представлены микрофотографии ультратонких срезов нанокompозита ПЭТФ, содержащего 2.5 мас. % серебра. Первое, на что следует обратить внимание, — это неоднородность распределения металла по образцу. На рис. 1а отчетливо видно чередование участков недеформированного полимера (однородно серые области), ширина ко-

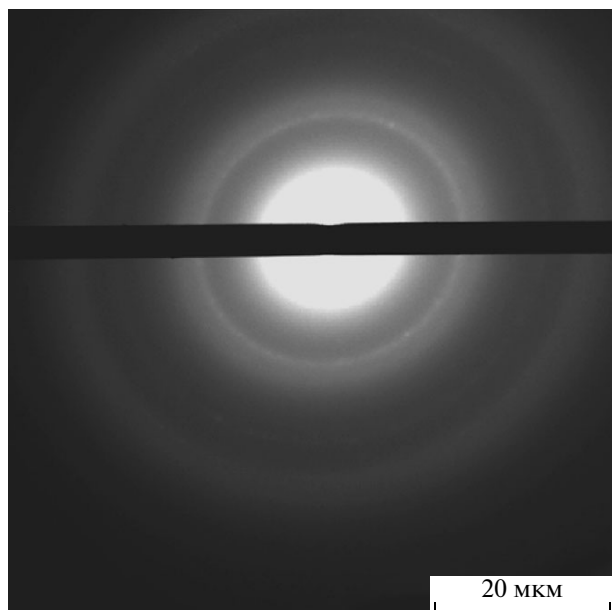


Рис. 2. Микродифрактограмма ультратонкого среза пленки ПЭТФ–серебро.

торых составляет 200–300 нм, и крейзов с равномерно распределенными темными включениями. Граница между этими областями является достаточно четкой. На рис. 1б и 1в приведены микрофотографии участков крейзов, содержащих частицы серебра, полученные при больших увеличениях. Видно, что частицы серебра имеют форму, близкую к сферической. Следует отметить, что при среднем содержании серебра в полимерной матрице около 2.5 мас. % его локальная концентрация в крейзах

значительно выше, поскольку участки недеформированного полимера металлического серебра не содержат совсем.

На рис. 2 представлена электронограмма среза образца ПЭТФ, содержащего 2.5 мас. % серебра. Хорошо видно, что дифракционная картина представлена одним четким дифракционным кольцом. Отсутствие максимумов более высоких порядков связано с малыми размерами частиц серебра (около 5 нм), в которых атомы металла не могут организовать решетку с выраженным дальним порядком. Было рассчитано межплоскостное расстояние для серебра, включенного в матрицу ПЭТФ, которое составило 2.355 Å, характерное для плоскости отражения {111} серебра.

На рис. 3 представлено распределение по размерам частиц серебра, включенных в пленку ПЭТФ, в виде гистограммы. Видно, что средний диаметр частиц составляет 4.6 нм, наименьший диаметр – около 2 нм, а наибольший – 8.6 нм.

Итак, на примере пленок ПЭТФ показано, что метод крейзинга позволяет ввести в полимер значительные количества металлического серебра. Полученные наноконпозиты характеризуются высоким уровнем дисперсности компонентов.

2. Наноконпозиты ПП, ПВХ–платина

Для получения наноконпозитов на основе платины в качестве полимерных матриц использовали пленки ПП и ПВХ. Пленки ПП перед процедурой крейзинга подвергали отжигу при 140°C для перевода полимера в моноклинную кристаллическую модификацию. В таком состоянии ПП деформируется в ААС по механизму делокализованного крей-

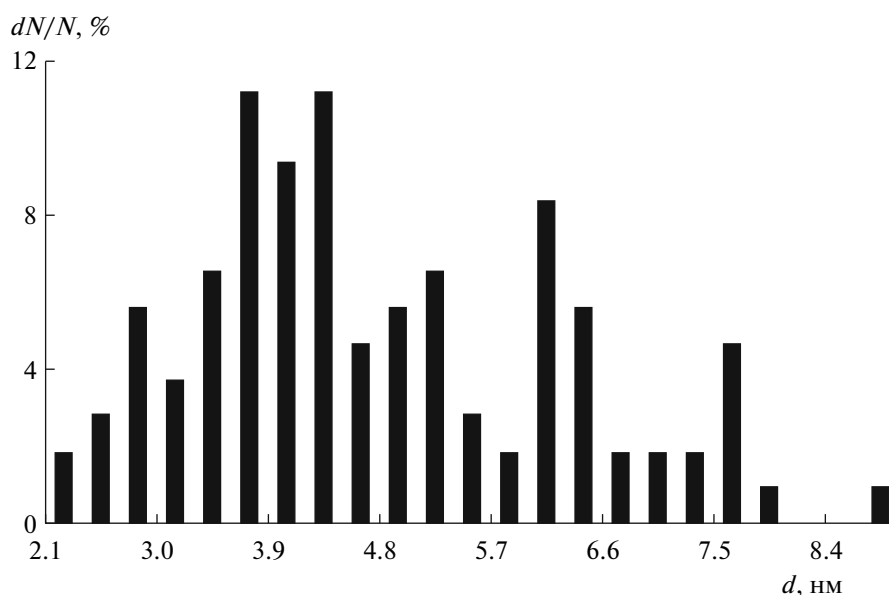


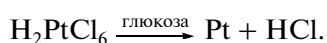
Рис. 3. Распределение по размерам частиц серебра, включенных в матрицу ПЭТФ.

зинга, который характеризуется высокой однородностью развития нанопористости по всему объему полимера [23]. Стеклообразный ПВХ, также как и рассмотренный выше ПЭТФ, демонстрирует классический крейзинг, для которого характерна структура чередующихся зон нанопористого (крейзованного) и блочного материала [10].

В качестве металлсодержащего прекурсора использовали платинохлористоводородную кислоту ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), которую растворяли в смеси изопропилового спирта с водой (содержание воды — 10 мас. %). Указанная смесь служила в качестве ААС, в которой, с одной стороны, растворялась H_2PtCl_6 (~5%), а с другой — происходил активный крейзинг обоих выбранных полимеров. Поскольку сама H_2PtCl_6 в чистом виде не разлагалась при отжиге в полимерных матрицах с образованием металлической платины, в крейзующий раствор добавляли восстановитель (глюкозу) в мольном соотношении 1 : 1.5 по отношению к H_2PtCl_6 .

Для выяснения принципиальной возможности восстановления H_2PtCl_6 глюкозой с образованием металлической платины предварительно проводили соответствующую реакцию путем термообработки смеси этих компонентов при 110°C в течение 20 мин. Образовавшееся черное вещество анализировали методами рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 4 представлена электронная микрофотография препарата металлической платины, полученного указанным выше способом. Хорошо видно, что в результате термообработки и взаимодействия H_2PtCl_6 с восстановителем происходит образование наночастиц металлической платины с размерами 3–4 нм. Данные рентгеновского рассеяния свидетельствуют об аморфном состоянии металлической фазы (отсутствии кристаллических рефлексов). Дальнейшая термообработка смеси указанных компонентов при $\sim 700\text{--}800^\circ\text{C}$ приводит к выгоранию органической фазы с образованием электропроводящего черного порошка, дифрактограмма которого подтверждает образование металлической платины ($2\theta = 39.8^\circ$ и 46.3°). Размер кристаллитов, оцененный по полуширине рефлекса (формула Шеррера), составляет ~ 40 нм.

Таким образом, предварительное исследование показывает, что при отжиге в области 110°C (т.е. в температурном интервале, в котором оба выбранных полимера остаются в твердом агрегатном состоянии), смесь H_2PtCl_6 с выбранным восстановителем (глюкозой), действительно, химически взаимодействует с выделением платины нулевой валентности, видимо, по следующей схеме:



Далее пленки ПП и ПВХ растягивали в водно-спиртовом растворе указанной смеси H_2PtCl_6 с глюкозой, после чего полученные образцы извле-

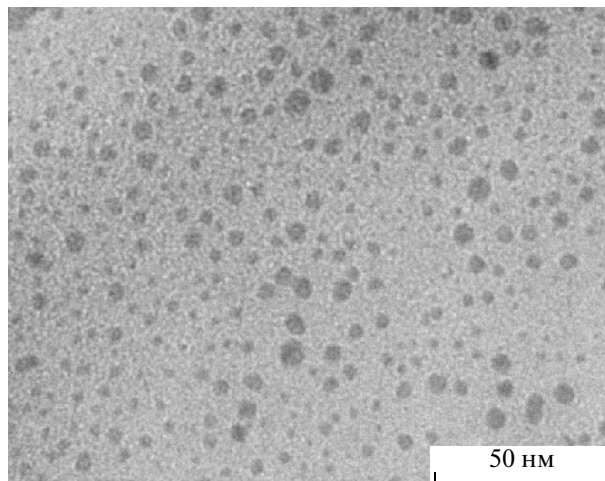


Рис. 4. Микрофотография наночастиц платины. Пояснения в тексте.

кали, высушивали до полного удаления растворителя и подвергали термообработке при температуре $110\text{--}120^\circ\text{C}$ в течение 40–50 мин. В результате такой термообработки композиции на основе ПП приобретали черную однородную окраску, хотя полученные пленки были прозрачны в проходящем свете. Композиции на основе ПВХ, как и следовало ожидать, представляли собой чередование темных (крейзы, заполненные металлической платиной) и светлых полос, расположенных с высокой плотностью.

Содержание нанофазы Pt в ПП составляло $\sim 3.3\%$, в ПВХ — 1.2% . Размер частиц Pt в композиции на основе ПП составлял $\sim 2\text{--}3$ нм, в композиции на основе ПВХ — $10\text{--}30$ нм. Согласно данным электронографии наночастицы платины в полученных материалах являются аморфными, видимо, из-за их малых размеров. Электрономикроскопические данные, полученные для ультратонких срезов указанных материалов (рис. 5), дают адекватное представление о структуре полученных наноконкомпозитов.

Таким образом, можно заключить, что существует реальная возможность с использованием явления крейзинга получать новые виды металлополимерных наноконкомпозитов, в том числе, и на основе благородных металлов. Важно отметить, что с технологической точки зрения разработанная методика включает в себя, по существу, всего две операции: растяжение полимера в ААС, содержащей необходимый прекурсор (введение соединения металла в объем полимера), и отжиг полученного материала (выделение металла в отдельную нанофазу). Указанное обстоятельство выгодно отличает данную методику от разработанных ранее [18–21], поскольку и вытяжка полимерных пленок и волокон, и их отжиг могут быть легко осуществлены в непрерывном высокоскоростном режиме, что закладывает основы

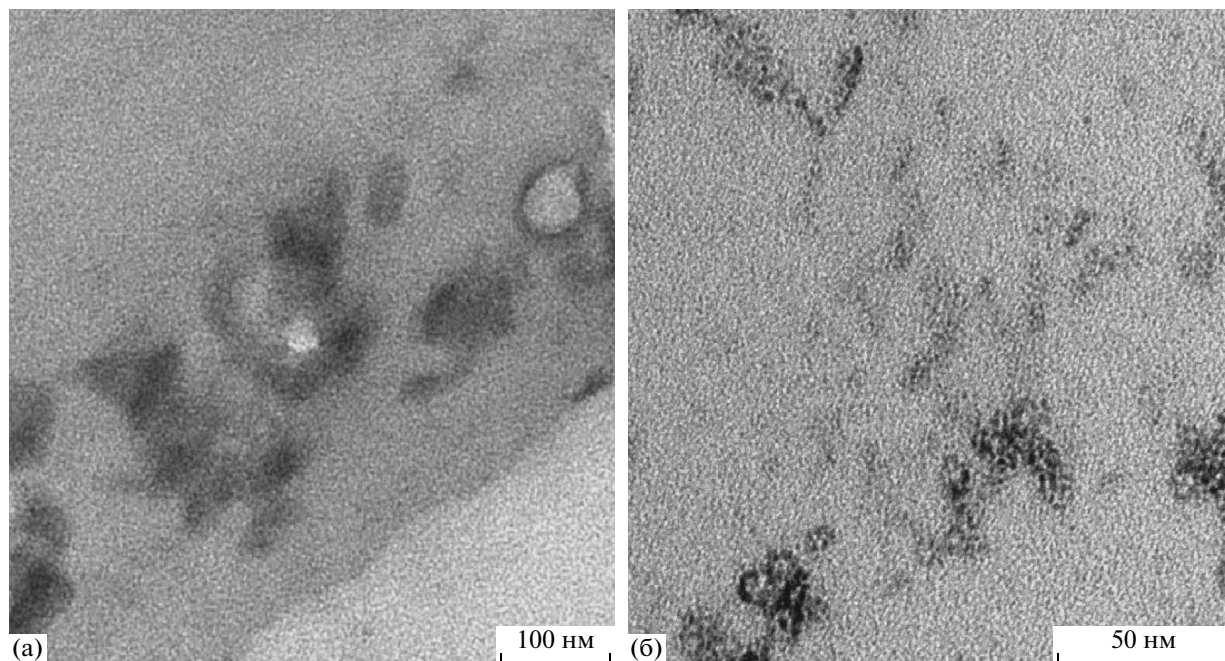


Рис. 5. Микрофотографии ультратонких срезов ПВХ (а) и ПП (б), содержащих наночастицы платины.

новой технологии получения нанокомпозитов на основе благородных металлов и полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-03-00411а, 08-03-12073офи и 09-03-00430а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
3. Бронштейн Л.М., Сидоров С.И., Валецкий П.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 542.
4. Daniel M.C., Astruc D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
5. Суздальев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М: КомКнига, 2006.
6. Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. С. 1531.
7. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.
8. Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Успехи коллоидной химии и физико-химической механики М.: Наука, 1992.
9. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. С. 913.
10. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazeing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
11. Volkov A.V., Moscvina M.A., Arzhakova O.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 1311.
12. Волынский А.А., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. С. 575.
13. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. С. 1701.
14. Bakeev N.P., Lukovkin G.M., Marcus I., Mikouchev A.E., Shitov A.N., Vanissum E.V., Volynskii A.L. US Patent 5 516 473. 1996.
15. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. С. 2112.
16. Волынский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 2369.
17. Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Семенова Е.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. С. 1298.
18. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Годовской Ю.К., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 1456.
19. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Чеголя А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. С. 393.
20. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 418.
21. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. С. 133.
22. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. С. 24.
23. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. С. 549.