

УДК 678.664:661.715.4

В.І.Штомпель, С.В.Рябов, С.І.Сінельников, О.А.Опанасенко

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ЗШИТИХ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНВМІСНИХ КОПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

Методами рентгенографії у малих та широких кутах досліджено надмолекулярну структуру похідних  $\beta$ -ЦД і полімерів на їх основі. Аналіз експериментальних даних показав, що полімери, до складу яких входять похідні  $\beta$ -ЦД різної хімічної будови, мають значні відмінності у мікрогетерогенній структурі. Вивчено сорбційні властивості отриманих полімерів. Найбільша величина адсорбції метилоранжу характерна для полімеру на основі малеїнату  $\beta$ -ЦД.

*ВСТУП.* Загальновідомо, що надмолекулярна структура полімерів суттєво впливає на їхні фізико-хімічні властивості. Одним із найточніших поширених методів дослідження структури полімерних матеріалів є рентгеноструктурний аналіз, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній ґратці. Залежно від хімічної будови структура полімерів може змінюватися від кристалічної до аморфної, від гомогенної до гетерогенної, що, в свою чергу, визначає властивості матеріалів. У літературі [1] охарактеризовано фізико-хімічні властивості  $\beta$ -ЦД-вмісних зшитих полімерів, однак дослідження їх структури не проводились.

Мета даної роботи — вивчення надмолекулярної структури полімерів на основі  $\beta$ -ЦД-похідних та її впливу на сорбційні властивості досліджуваних речовин. Встановлення залежності властивостей полімеру від його структури є перспективним для створення нових полімерних матеріалів із визначеними характеристиками, наприклад, ефективних сорбентів для очищення навколишнього середовища від забруднювачів.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Для виконання експериментальної роботи брали такі реагенти:  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД), молекулярна маса (ММ) 1135, виробництво фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина); малеїновий ангідрид (МА), ММ 98; метакриловий ангідрид (МетА), ММ 154; метилоранж (МО), ММ 327; етилендиметакрилат (ЕДМА), ММ 198; діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), ММ 185.

Розчинники — дистильована вода, ізопропіловий спирт, ацетон кваліфікації ч.д.а., диметилформамід кваліфікації ч.д.а., висушений і перегнаний.

УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) з діапазоном частот 190—800 нм. За допомогою УФ-спектрів визначали концентрацію МО в розчині. ІЧ-спектри отримували на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) у діапазоні частот 400—4000  $\text{см}^{-1}$ .

В основі синтезу  $\beta$ -ЦД-похідних, використаних у даній роботі, лежить методика, описана в літературі [2], зі змінами, наведеними в роботі [3]. Методику синтезу зшитих кополімерів  $\beta$ -ЦД, які різняться між собою мольним співвідношенням та якісним складом компонентів, та їх ІЧ-спектри наведено в статті [1].

У даній роботі застосовували наступні похідні:  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> та  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> ( $\beta$ -ЦД, ацильований МА та МетА у мольному співвідношенні 1:5 відповідно).

Структуру отриманих кополімерів вивчали методами широко- і малокутового розсіювання рентгенівських променів. Ширококутові рентгенівські дослідження здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана на "проходження" первинного пучка випромінювання через зразок. Малокутові рентгенівські дослідження проводили за допомогою камери КРМ-1 зі щільною колімацією первинного пучка випромінювання, зробленою по методу Краткі. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного пучка зразком полімеру та на його розсіювальний об'єм. Усі рентгеноструктурні дослідження виконували в  $\text{CuK}_{\alpha}$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром при температурі  $22 \pm 2$  °С.

Сорбційні властивості полімерів у водному

середовищі вивчали за наступною методикою. Спочатку готували вихідний розчин МО з концентрацією 0.012 %; у конічних колбах 5 мл вихідного розчину МО розводили 15 мл води, потім додавали по 20 мг різних сорбентів (кополімерів  $\beta$ -ЦД) у кожну колбу. Після перемішування протягом доби розчини центрифугували і визначали концентрацію барвника методом УФ-спектроскопії.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідних  $\beta$ -ЦД,  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> і  $\beta$ -ЦД(МетА)<sub>5</sub> (рис. 1) встановлено, що на відміну

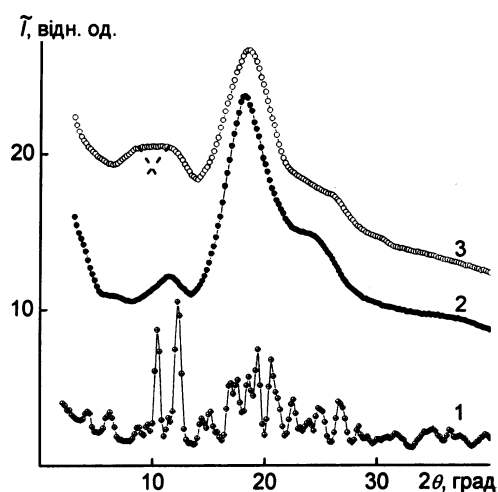


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків  $\beta$ -ЦД (1),  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> (2) і  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> (3).

від  $\beta$ -ЦД, який є висококристалічним макроциклічним олігосахаридом із рівнем кристалічності близько 85 % ([4]), зразки  $\beta$ -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового або метакрилового ангідридів ( $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> чи  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>) мають переважно аморфну структуру.

Так, прояв на рентгенівській дифрактограмі  $\beta$ -ЦД значної кількості дифракційних максимумів дискретного типу на фоні уявного малоінтенсивного аморфного гало з вершиною при  $2\theta \sim 20^\circ$  вказує на його високий рівень кристалічності. Оцінка ефективного розміру ( $L$ ) кристалітів проведена за методом Шеррера [5]:

$$L = 0.9\lambda(\beta \cos \theta_m)^{-1},$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ( $\text{CuK}\alpha = 0.154 \text{ нм}$ );

$\beta$  — кутова напівширина синглетного дифракційного максимуму з кутовим положенням  $2\theta_m$  (для визначення використовували два найінтенсивніші дифракційні максимуми при  $2\theta_m = 10.4^\circ$  і  $12.3^\circ$ ), дає значення близько 14 нм.

На відміну від  $\beta$ -ЦД ширококутова рентгенівська дифрактограма  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> містить два дифракційні максимуми дифузного типу (аморфні гало) різної інтенсивності при  $2\theta_m 18.2^\circ$  і  $24.3^\circ$ , а також дифракційний максимум незначної інтенсивності, вершина якого знаходиться в області кутів розсіювання  $2\theta$ , де розташовані найінтенсивніші дифракційні максимуми на дифрактограмі  $\beta$ -ЦД (криві 1, 2). Враховуючи кутове положення ( $2\theta_m \approx 11.4^\circ$ ) та кутову напівширину цього дифракційного максимуму, його ідентифікували як мультиплетний, що характеризує існування кристалічної структури  $\beta$ -ЦД в об'ємі  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub>, а структуру  $\beta$ -ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду — як аморфно-кристалічну. Проведена за методом авторів роботи [4] оцінка відносного рівня кристалічності виявила, що він не перевищує 12 %.

При порівнянні рентгенівських дифрактограм зразків  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> і  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> з'ясовано, що структура  $\beta$ -ЦД із прищепленими фрагментами молекул метакрилового ангідриду ( $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>) також є аморфно-кристалічною і подібною до структури  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub>. На це вказує прояв на дифрактограмі  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> двох інтенсивних аморфних гало при  $2\theta_m 18.5^\circ$  і  $26.0^\circ$ , співвідношення інтенсивності яких аналогічне аморфним гало на дифрактограмі  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> (криві 2, 3). Разом з тим, на відміну від мультиплетного дифракційного максимуму при  $2\theta_m 11.4^\circ$  на дифрактограмі  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> (крива 2), рентгенівська дифрактограма  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> містить два дифракційні максимуми дискретного типу (розкритий мультиплетний максимум) при  $2\theta_m 8.6^\circ$  і  $11.4^\circ$ , які характеризують кристалічну структуру  $\beta$ -ЦД-складової (крива 3). Оцінка рівня кристалічності показала, що він становить близько 15 %, а величини ефективного розміру кристалітів (із використанням кутової напівширини даних двох дифракційних максимумів) — що  $L \approx 2.9$  і 3 нм відповідно.

Зовсім інша структура притаманна полімерам сітчастої будови, отриманим радикальною полімеризацією суміші  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> або  $\beta$ -ЦД

(Мет)<sub>5</sub>, ЕДМА і ДЕАЕМ, взятих у мольному співвідношенні 1:5:5 відповідно. Так, аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм цих полімерів (рис. 2) виявив, що на відміну від подібної аморфно-кристалічної структури β-ЦД(МА)<sub>5</sub> і β-ЦД(Мет)<sub>5</sub> у вихідному стані структура полімерів, у складі яких вони присутні, суттєво різна.

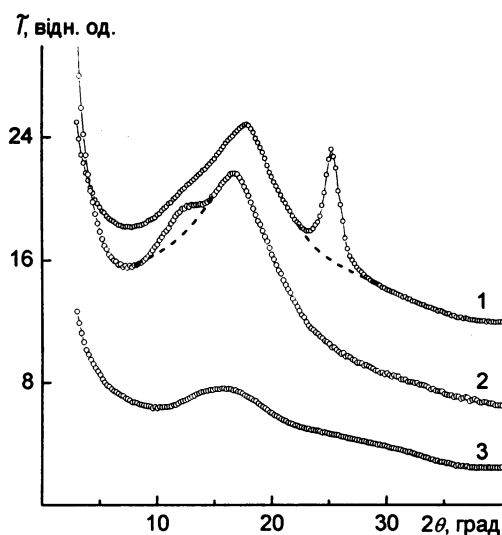


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми полімерів сітчастої будови П-1 (1), П-2 (2) і П-3 (3).

Зокрема, прояв на дифрактограмі полімеру на основі β-ЦД(МА)<sub>5</sub> одного дифракційного максимуму дискретного типу ( $2\theta_m = 25.2^\circ$ ) на фоні аморфного гало ( $2\theta_m \approx 17.7^\circ$ ) характеризує структуру цього полімеру як аморфно-кристалічну (крива 1). Відносний рівень кристалічності і ефективного розміру кристалітів цього полімеру (П-1) було оцінено за методиками, описаними в роботах [4, 5], і встановлено, що  $X_{кр} \approx 22\%$ , а  $L \approx 5.2$  нм.

На рентгенівській дифрактограмі полімеру П-2, до складу якого входять макроцикли β-ЦД із прищепленими фрагментами метакрилового ангідриду, проявляються два дифракційні максимуми дифузного типу різної інтенсивності при  $2\theta_m$   $12.8^\circ$  і  $16.6^\circ$  (крива 2), які вказують на аморфну структуру цього полімеру. Відомо, що прояв на рентгенівській дифрактограмі двох і більше дифракційних максимумів дифузного типу притаманний полімерам розгалуженої будови [6], саме тому наявність двох аморфних гало на дифрактограмі полімеру на основі β-ЦД(Мет)<sub>5</sub> характе-

ризує наявність бічних відгалужень від міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок. Виходячи з кутового положення аморфних гало на дифрактограмі полімеру П-2, середня відстань  $d$  між шарами міжвузлових молекулярних ланок і їх бокових відгалужень, згідно із рівнянням Брегга:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

становить 0.69 і 0.53 нм.

Виявлені структурні відмінності полімерних сіток на основі β-ЦД(МА)<sub>5</sub> та β-ЦД(Мет)<sub>5</sub> і метакрилатних компонентів (ЕДМА і ДЕАЕМ) зумовлені тим, що макроцикли β-ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду β-ЦД(МА)<sub>5</sub> виступають у ролі наповнювача полімеру, тоді як прищеплені фрагменти молекул метакрилового ангідриду до циклодекстринових макроциклів β-ЦД(Мет)<sub>5</sub> здатні полімеризуватися за радикальним механізмом. Тому формування кристалітів у об'ємі полімеру на основі β-ЦД(МА)<sub>5</sub> є наслідком кристалізації макроциклів β-ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду (П-1), при цьому відмінність кристалічної структури полімерних сіток від структури β-ЦД(МА)<sub>5</sub> у вихідному стані обумовлена кристалізацією макроциклів β-ЦД в обмеженому просторі полімерної сітки. У свою чергу, полімеризація за радикальним механізмом фрагментів метакрилового ангідриду, прищеплених до макроциклів β-ЦД, одночасно з полімеризацією метакрилатних компонентів (ЕДМА і ДЕАЕМ) полімеру унеможливає кристалізацію макроциклів β-ЦД і вони виступають у ролі бічних відгалужень від міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок полімерної сітки.

Доказом кристалізації макроциклів β-ЦД із прищепленими фрагментами молекул малеїнового ангідриду у складі полімеру П-1 та знаходження у бічних відгалуженнях від міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок полімерної сітки П-2 є ширококутова рентгенівська дифрактограма полімерних сіток на основі ЕДМА і ДЕАЕМ (П-3), на якій, крім інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) при  $2\theta_m$   $15.8^\circ$ , присутній також малоінтенсивний дифузний максимум при  $2\theta_m \sim 30^\circ$  (рис. 2, крива 3). Цей максимум є на всіх рентгенівських дифрактограмах метакрилатних оліго- і полімерних сіток [7].

Крім аморфної та аморфно-кристалічної структури полімерів, вивчали також їхню мікрогетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні). Так, з аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних зразків полімерних систем, представлених, в одному випадку, у вигляді залежності  $I$  від  $2\theta$  (рис. 3), а в іншому — залежності  $s^3I$  від  $s^3$  згідно з роботою [8], де  $I$  — інтенсивність розсіювання при щільній колімації первинного пучка випромінювання, а  $s$  — значення хвильового вектора у просторі зворотної ґратки ( $s = \lambda^{-1} \cdot 2\sin\theta$ ), впливає, що всі досліджувані полімери характеризуються чіткою мікрогетерогенною структурою. Інакше кажучи, в об'ємі полімерів існують мікрообласті гетерогенності, контраст електронної густини  $\Delta\rho$  між якими має значну величину, при цьому  $\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$ , де  $\rho$ ,  $\langle\rho\rangle$  — локальне і середнє значення електронної густини у двофазовій системі.

Відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності малокутового розсіювання досліджуваних полімерів указує на стохастичний характер розміщення однотипних за густиною мікрообластей гетерогенності у просторі (об'ємі) полімеру. Мікрообластями гетерогенності в об'ємі полімеру, до складу якого входить  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub>, є кристаліти й аморфні мікрообласті, а в полімері на основі  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> — аморфні мікрообласті, утворені макроциклами  $\beta$ -ЦД, що знаходяться у бічному відгалуженні карболанцюгових міжвузлових молекулярних ланок і метакрилатної сітки, а в полімері на основі лише ЕДМА і ДЕАЕМ — мікрообласті, утворені полімерними сітками кожного з метакрилатних фрагментів, або мікропори і полімерні мікрообласті. Значна інтенсивність розсіювання в області кутів  $2\theta$ , близьких до первинного пучка випромінювання, полімером на основі лише ЕДМА і ДЕАЕМ (рис. 3, крива 3), вказує на існування в його об'ємі значних за розміром мікрообластей.

Для оцінки ефективного розміру мікрообластей гетерогенності, існуючих в об'ємі досліджуваних полімерів, визначили за методом авторів роботи [8] такий параметр, як діапазон гетерогенності  $l_p$ . Цей структурний пара-

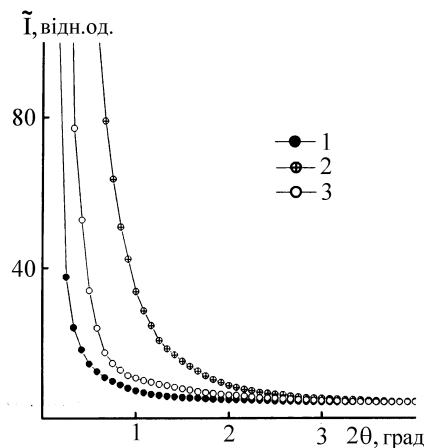


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками полімерів П-1 (1), П-2 (2) і П-3 (3).

метр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності у двофазовій системі ( $\langle l_1 \rangle$  і  $\langle l_2 \rangle$ ):

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  — об'ємні частки мікрообластей ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ). Встановлено, що полімер на основі  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> (П-1) має найбільше значення  $l_p$ , тоді як полімер на основі  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> — найменшу серед досліджуваних полімерних сіток величину цього структурного параметра (таблиця). Це обумовлено тим, що макроцикли  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> виступають у ролі активного наповнювача полімеру, а макроцикли  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> — бічних відгалужень міжвузлових карболанцюгових молекулярних ланок.

Ще однією характеристикою мікрогетерогенної структури досліджуваних полімерів є рівень гетерогенності їх структури. Для кількісної характеристики відносного рівня гетерогенності структури полімерів провели розрахунки такого структурного параметра, як інваріант Порода [9], ве-

#### Параметри мікрогетерогенної структури досліджуваних полімерів

Зразок полімеру	Мономерні залишки у складі похідних $\beta$ -ЦД		Мономери у складі кополімерів, моль		$l_p$ , нм	$Q'$ , відн.од.
	(МА) <sub>5</sub>	(Мет) <sub>5</sub>	ДЕАЕМ	ЕДМА		
П-1	1	—	5	5	19	2.0
П-2	—	1	5	5	8	5.2
П-3	—	—	5	5	15	2.7

личина якого незалежна (інваріантна) від форми мікрообластей гетерогенності:

$$Q' = \int_0^{\infty} qI(q) dq,$$

де  $q = 2\pi s$ . Цей структурний параметр характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів двофазовою системою і має прямий зв'язок із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ( $\langle \Delta\rho^2 \rangle$ ) в її об'ємі:

$$Q' \propto \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

при цьому  $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2$ , де  $\rho_1, \rho_2$  — електронна густина мікрофаз ( $\langle \rangle, \infty$  — знаки усереднення і прямої пропорційності відповідно). Встановлено, що полімер на основі  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub>, крім найменшого ефективного розміру мікрообластей гетерогенності ( $l_p$ ), має найвищий серед досліджуваних полімерів рівень гетерогенності структури, тоді як для полімеру на основі  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> значення  $Q'$  найменше (таблиця).

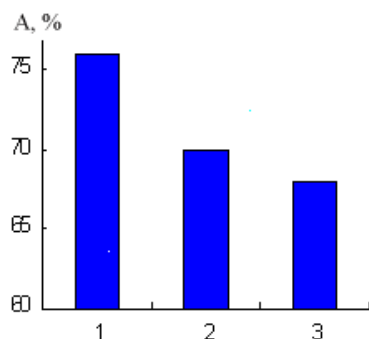


Рис. 4. Сорбція МО зшитими полімерами П-1 (1); П-2 (2); П-3 (3).

Залежність сорбції метилоранжу від складу полімеру наведено на рис. 4. Як видно з діаграми, найкращу сорбційну здатність мають полімери П-1 і П-2: в їхній присутності концентрація МО протягом доби знижувалася більше ніж утричі. Це пояснюється тим, що до їх складу входять похідні  $\beta$ -ЦД, здатні утворювати комплекси включення з органічними сполуками.

Порівнюючи сорбційну здатність зразків, можна відзначити, що полімер П-1, до складу якого входить  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub>, має більшу величину адсорбції. Це можна пояснити наявністю у структурі малеїнатів полярних карбоксильних груп,

які здатні утворювати іонні комплекси з третинним азотом МО. На сорбцію МО, крім хімічної будови полімерів, впливає також їхня мікрогетерогенна структура.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що на відміну від вихідних  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> і  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> з частково кристалічною структурою із проявом незначної кількості кристалічної фази  $\beta$ -ЦД, полімери сітчастої будови на основі цих сполук мають аморфно-кристалічну і аморфну структуру відповідно. Це обумовлено тим, що  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> виступає як наповнювач полімеру, а  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> бере участь у радикальній полімеризації, при цьому макроцикли  $\beta$ -ЦД виконують роль бічних відгалужень (підвісок) від міжвузлових карболанцюгових ланок полімеру. Тому вони мають різну мікрогетерогенну структуру: полімер на основі  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> має найбільший розмір мікрообластей гетерогенності і найменшу величину рівня гетерогенності структури, тоді як у полімеру на основі  $\beta$ -ЦД(Мет)<sub>5</sub> найменший ефективний розмір мікрообластей і найвищий рівень гетерогенності структури. Відмінності у хімічній будові похідних  $\beta$ -ЦД визначають різну мікрогетерогенну структуру полімерів, що, в свою чергу, впливає на їхні фізико-хімічні властивості. Сітчасті полімери, які містять у своєму складі  $\beta$ -ЦД, мають вищу сорбційну здатність щодо метилоранжу порівняно з полімером на основі лише метакрилатних компонентів — ЕДМА і ДЕАЕМ. Це обумовлено здатністю  $\beta$ -ЦД утворювати комплекси включення з органічними сполуками.

**РЕЗЮМЕ.** Методами рентгенографії у малих та широких кутах досліджено надмолекулярну структуру похідних  $\beta$ -ЦД і полімерів на їх основі. Аналіз експериментальних даних показав, що полімери, до складу яких входять похідні  $\beta$ -ЦД різної хімічної будови, мають значні відмінності у мікрогетерогенній структурі. Вивчено сорбційні властивості отриманих полімерів. Найбільша величина адсорбції метилоранжу характерна для полімеру на основі малеїнату  $\beta$ -ЦД.

**SUMMARY.** The supramolecular structure of  $\beta$ -CD derivatives and polymers on their base was investigated by X-ray diffraction at small and large angles. Analysis of experimental data showed that the polymers, which include  $\beta$ -CD derivatives with different chemical structure have significant differences in their microhetero-

rogeneous structure. The sorption properties of the obtained polymers were studied. The largest value of methyl orange adsorption is typical for polymer which based on  $\beta$ -CD maleate.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельніков С.І. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 5–6. -С. 6–12.
2. Бабиц І.В., Рябов С.В., Сінельніков С.І. та ін. // Там же. -2012. -**78**, № 9–10. -С. 64–68.
3. Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельніков С.І., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. -2013. -**36**, № 1. -С. 130–135.
4. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. // Acta cryst. -949. -**2**, № 1. -Р. 85–90.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / Пер. с англ. -М.: Физматгиз, 1961.
6. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю., Сухорукова С.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. -2001. -**43**, № 1. -С. 129–134.
7. Рябов С.В., Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. и др. // Там же. Сер. А. -2001. -**43**, № 2. -С. 204–210.
8. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. -1971. -**247**, № 1–2. -S. 835–843.
9. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полимеров. -Киев: Наук. думка, 2008.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшла 20.06.2014