

УДК 541.64 + 546.814.56 + 547.47

**О. О. Мазур¹, С. Н. Савин¹, И. И. Сейфуллина¹, Е. А. Чебаненко¹,
Е. Э. Марцинко¹, Т. В. Ложичевская²**

¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

²Одесский национальный медицинский университет,
кафедра фармацевтической химии, Валиховский пер., 2,
Одесса, 65082, Украина, E-mail: lborn@ukr.net

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИС(ЦИТРАТО)СТАННАТАМИ(IV) 3D-МЕТАЛЛОВ ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ С ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ ЭД-20

В качестве активаторов поликонденсации фталевого и малеинового ангидридов с этиленгликолем исследованы биядерные Sn(IV)–Co(II) (Ni(II), Mn(II), Cu(II)) комплексы с лимонной кислотой. Проведено совместное высокотемпературное отверждение синтезированных олигомеров с эпоксидной смолой ЭД-20, изучены свойства сополимеров.

Ключевые слова: олово(IV), лимонная кислота, биядерные комплексы, поликонденсация, сополимеры.

Известно, что для придания фунгицидных свойств лакокрасочным покрытиям (ЛКП) в них вводят специальные добавки в виде органических соединений олова, ртути, свинца, мышьяка. Биоцидные свойства некоторых лакокрасочных материалов (ЛКМ) обеспечивают добавлением высокодисперсных порошков меди, её оксида либо гидроксида олова(IV). Однако такие наполнители необходимо вводить в значительных количествах, до 30-40% по массе, что существенно снижает качество ЛКМ и увеличивает их стоимость [1].

Создание фунгицидных ЛКМ с относительно низкой токсичностью и себестоимостью возможно при модификации полимерной составляющей ЛКМ, например, полиэтиленгликольмалеинатфталата, модифицированного соединениями Sn(IV) (м-ПГМФ). Сложность решения такой задачи состоит в том, что Sn(IV) при температуре выше 60°C окисляет этиленгликоль и восстанавливается до Sn(II), что лишает м-ПГМФ фунгицидных свойств. Поэтому ацетат, жирные соли, ацетилацетонат и другие доступные соединения Sn(IV) не могут быть применены в качестве фунгицидных модификаторов.

В работах [2, 3] была показана возможность модификации м-ПГМФ биядерными комплексными соединениями Sn(IV)-Co(II) с гидроксикарбоновыми кислотами, а в работе [4] подтверждена биоцидная активность оловосодержащих полимерных пленок по отношению к штаммам *M. Luteus P. Vulgaris* и *P. aeruginosa* при содержании Sn(IV) 0,02-0,05 моль/л.

Задача настоящего исследования – разработать способ получения полимерных пленок с более высоким содержанием Sn(IV) (не менее 0,1-0,2 моль/л) с применением в качестве модификаторов м-ПГМФ бис(цитрато)станнатов (IV) Co(II), Ni(II), Mn(II) и Cu(II).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез модификаторов проводили по следующей методике: в 50 мл горячей воды растворяли 0,08 моль (16,8 г) лимонной кислоты (H_4Cit), добавляли 0,04 моль (5 мл) пятиводного тетраоксида олова и доводили pH среды до 1 водным раствором аммиака. Выдерживали в течение 10 минут при 60-70°C. Затем к каждой отдельной порции полученного раствора добавляли навеску ацетата второго металла в мольном соотношении $Sn^{4+} : M = 1:2$, где $M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}$. Полученные растворы упаривали на водяной бане до объема 50 мл. Состав и строение комплексов с общей формулой $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot nH_2O$ ($M = Co, Ni, Mn, Cu$) установлены в работе [5] (рис. 1).

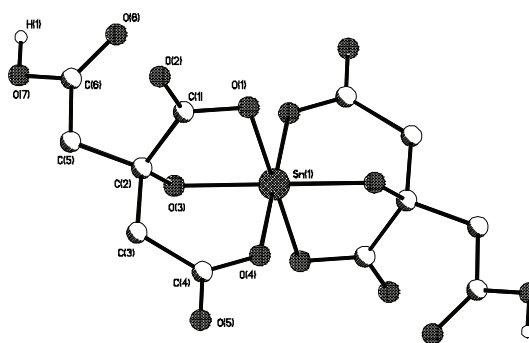


Рис. 1. Строение комплексного аниона $[Sn(HCit)_2]^{2-}$ в комплексах $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ ($M = Co, Ni, Mn, Cu$).

м-ПГМФ получали поликонденсацией малеинового (МА) и фталевого (ФА) ангидрида с этиленгликолем (ЭГ) на масляной бане при 175°C и 250°C с использованием насадки Дина-Старка по методике [3]. При этом в качестве модификатора использовали водные растворы указанных выше комплексов. Содержание Sn^{4+} в м-ПГМФ составляло 0,5 моль/л. Для сравнения также были получены м-ПГМФ, модифицированные 0,5 моль/л ацетатами $Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}$.

Вязкость м-ПГМФ определяли при помощи вискозиметра Хеплера, в качестве эталона использовали глицерин. Для получения ЛКМ м-ПГМФ растворяли в циклогексаноне, нагревали до 90°C и добавляли эпоксидную смолу ЭД-20. Полученный раствор наносили на стеклянные пластинки 30x80 мм, сушили при 90-100°C и отверждали при 145-150°C в воздушном термостате в течение 5-6 ч.

Содержание гель-фракции определяли экстракцией в метилэтилкетоне в приборе Сокслетта в течение 5 ч. Для определения твердости использовали набор стержней из различных материалов (цинк, алюминий, дюралюминий, фенолоформальдегидный полимер), твердость которых (по Бриннелю) определяли с помощью твердометра по методике [6]. Устойчивость к истиранию определяли при помощи трибометра при нагрузке 1 кг, времени вращения 2 мин, со скоростью 10 об/мин [6]. Для сепарации наполнителя использовали центрифугу ЦУМ-1; скорость вращения 9000 об/мин.

ИК-спектры образцов м-ПГМФ снимали на спектрофотометре «Perkin Elmer» «Optima 2000 DV», масс-спектры – на масс-спектрометре MX-1321 (с прямым

вводом образца, температура источника 220°C, ионизацию проводили пучком электронов с энергией 70 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования определено, что время синтеза модифицированных м-ПГМФ (до полного прекращения выделения конденсационной воды в насадке Дина-Старка [7]) составляло 160-180 мин без модификатора, 150-160 мин с использованием ацетатов d-металлов и 30-45 мин с использованием бис(цитрато) станнатов.

При повышении температуры от 175 до 200°C отмечено выделение металлической меди в случае применения как ацетата, так и комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Использование биметаллического комплекса Sn(IV)-Mn(II) и ацетата Mn(II) в качестве модификаторов приводили к получению непрозрачного олигомера черного цвета. Во всех остальных случаях конечный продукт представлял собой прозрачную, окрашенную вязкую жидкость без включения нерастворимого осадка, что свидетельствует о высокой термической устойчивости Sn^{4+} в изученных комплексах.

Установлено, что при 175°C наибольшая глубина поликонденсации наблюдается при использовании комплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). Вязкость м-ПГМФ, модифицированных комплексами, на 1-2 порядка выше по сравнению с вязкостью м-ПГМФ, полученных в присутствии ацетатов металлов, что свидетельствует об увеличении средней молярной массы олигомеров, вероятно, за счет их сшивки молекулами комплексов.

Таблица 1

Кислотное число м-ПГМФ

Модификатор	Кислотное число (КЧ), мгКОН/г	
	175°C	250°C
Без модификатора	290	75
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	145	56
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	33	21
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	35	10
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	63	34
$\text{Co}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40	40
$\text{Ni}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	73	7
$\text{Mn}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	69	4
$\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	51	11

При центрифугировании 10 мл м-ПГМФ, модифицированного $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, наблюдалось образование незначительного (30-50 мг) количества высокодисперсного осадка красно-коричневого цвета, что может быть объяснено образованием наночастиц металлической меди. Этот эффект согласуется с результатами работы [8].

Использование модификатора в качестве прекурсора наночастиц может быть интересным для получения полимерных композиционных материалов в случае, если при синтезе м-ПГМФ содержание металлической меди будет достаточно высоким (более 10%) [8-10]. Нам удалось повысить содержание d-металла добавлением в модифицированный м-ПГМФ ацетата меди(II) в максимальном количестве 3 моль/л. Нагревание смеси до 175°C приводило к восстановлению меди до металлического состояния через 7-8 часов. При повышении температуры до 200°C такой же эффект достигался за 35-40 минут, но вязкость олигомерной составляющей становится слишком высокой.

После отделения центрифугированием и определения количества выпавшей в осадок при длительной выдержке на масляной бане м-ПГМФ металлической меди, можно сделать вывод, что медь восстанавливается практически полностью, а олово остаётся в составе олигомерных молекул. При гидролизе м-ПГМФ в растворе NaOH не наблюдается помутнение или выпадение осадка оксида олова, что подтверждает связывание комплекса олова с олигомером.

Изучение синтезированных олигомеров методом масс-спектрометрии показало, что масс-спектры м-ПГМФ, полученных в присутствии комплексов (на рис. 3б для сравнения приведен спектр модифицированного комплексом $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ м-ПГМФ), существенно отличается от спектра немодифицированного ПГМФ, что свидетельствует о разной структуре макромолекул. В обоих спектрах присутствуют пики, соответствующие $m/z = 135, 105$ и 77 , которые являются характеризующими для сложных эфиров фенолкарбоновых кислот [11].

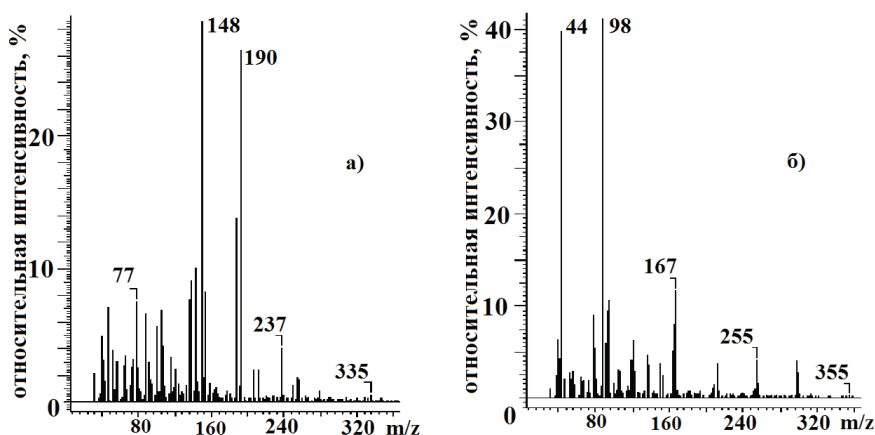


Рис. 3. Масс-спектры ПГМФ (а) и м-ПГМФ, модифицированного бис(цитрато)станнатом меди(II) (б).

В ИК-спектрах всех полученных м-ПГМФ наблюдалась интенсивная полоса в области 1640 см^{-1} , что подтверждает высокое содержание двойных связей и способность к радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами и олигомерами полученных м-ПГМФ.

Нами была проведена сополимеризация м-ПГМФ с эпоксидной смолой ЭД-20 и изучены физико-механические свойства сополимеров (табл. 2). Установлено, что прочностные характеристики сополимеров с 10% содержанием эпоксидной составляющей на 10-15% ниже, по сравнению с теми, в которых соотношение полиэфирной и эпоксидной компонент одинаковы.

Таблица 2
Характеристики сополимеров модифицированных м-ПГМФ с ЭД-20

Модификатор	Содержание гель-фракции, S, %		Твердость, В, Н·м		Истираемость, $\mu \cdot 10^{-3}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	
	50%	10%	50%	10%	50%	10%
Содержание ЭД-20	50%	10%	50%	10%	50%	10%
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	74	82	320	290	0,23	0,71
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	75	79	300	280	0,3	0,55
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	77	78	-	250	-	0,25
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	65	81	240	380	0,69	0,18
$\text{Co}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	91	86	220	170	0,17	0,44
$\text{Ni}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	89	81	120	100	0,93	0,16
$\text{Mn}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	89	62	200	160	0,81	0,89
$\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23	35	290	220	0,12	0,28

При содержании эпоксидной составляющей 5% адгезионные и прочностные характеристики твердого сополимера, образующегося через 30 часов при 175°C , оказались неудовлетворительными. Следовательно, удовлетворительные характеристики сополимерных пленок модифицированных полигликольмалеинатфталатов с эпоксидными олигомерами сохраняются при содержании полиэфирной составляющей до 90%. Наилучшими физико-механическими свойствами обладает сополимер на основе полиэфирной смолы, модифицированной комплексом $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, полученные в работе сополимеры на основе олигомеров могут быть предложены в качестве потенциальных лакокрасочных покрытий с биоцидными свойствами, которые будут обеспечены как сохранением высшей степени окисления олова в составе макромолекул полимера, так и присутствием высокодисперсных частиц меди. В качестве наиболее эффективного покрытия можно рекомендовать систему м-ПГМФ, модифицированную $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с 10% ЭД-20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачёв И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. – 160 с.
2. Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Стахов А.О. Влияние биметаллических Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) комплексов с гидроксикарбоновыми (фосфоновой) кислотами на кинетику поликонденсации и свойства полигликольмалеинатфталатов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. Т.18, № 2. – С. 57-63.
3. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. Активация процессов получения полигликольмалеинатфталата соединениями титана, олова и германия с гидроксокарбоновыми кислотами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. Т. 15, № 2. – С. 5-14.
4. Шматкова Н.В., Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Зинченко О.Ю., Сейфуллина И.И. Получение оловосодержащих ненасыщенных олигоэфиров и биоцидных сополимеров на их основе // XI международная конференция «Олигомеры-2013». – Ярославль, 2013. – Т. 2. – С. 256.
5. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Чебаненко Е.А., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Условия образования гетерометаллических комплексов в системах GeCl_4 (SnCl_4) – лимонная кислота – $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая структура $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, №5. –С. 588-595. <http://dx.doi.org/10.1134/s003602361305015x>
6. Цурпал И. А., Барабан Н. П., Швайко В. М. Сопротивление материалов: Лаб. работы. –К.: Вища школа, 1988. – 245 с.
7. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Учебное пособие для химико-технологических вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1977. – 264 с.
8. Бондарева Е.А., Кривоченко А.С., Савин С.Н. Изучение процессов термического разложения комплексов формиата меди с аминами в среде олигобутадиена // Труды Одесского политехнического университета. 2004. Т. 22, №2. – С. 21-24.
9. Помагайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. – 672 с.
10. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. – 279 с.
11. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. – 313 с.

Стаття надійшла до редакції 27.09.2016

О. О. Мазур¹, С. М. Савин¹, І. Й. Сейфулліна¹, О. А. Чебаненко¹,
О. Е. Марцинко¹, Т. В. Ложичевська²

¹Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський національний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії,
Валіховський пр., 2, Одеса, 65082, Україна
E-mail: lborn@ukr.net

ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ БІС(ЦИТРАТО)СТАНАТАМИ(IV) 3d-МЕТАЛІВ ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФТАЛАТІВ ТА ЇХНІХ КОПОЛІМЕРІВ З ЕПОКСИДНОЮ СМОЛОЮ ЕД-20

Резюме

В якості активаторів поліконденсації фталевого і малеїнового ангідридів з етиленгліколем досліджено біядерні Sn(IV)–Co(II) (Ni(II), Mn(II), Cu(II)) комплекси з лимонною кислотою. Проведено їх спільне високотемпературне тверднення з епоксидною смолою ЕД-20, вивчено властивості кополімерів.

Ключові слова: олово(IV), лимонна кислота, поліконденсація, кополімери.

O. O. Mazur¹, S. N. Savin¹, I. I. Seifullina¹, E. A. Chebanenko¹,

E. E. Martsinko¹, T. V. Logichevskaya²

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, department of general chemistry and polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa National Medical University, department of pharmaceutical chemistry, Valihovsky lane, 2, Odessa, 65082, Ukraine

E-mail: lborn@ukr.net

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYGLYCOLMALEINAT PH TALAT ES MODIFIED WITH BIS(CITRATE)STANATES(IV) OF 3d-METALS AND THEIR COPOLYMERS WITH EPOXY RESIN EDR-20

Summary

As activators of polycondensation of phthalic and maleic anhydride with ethyleneglycoles, binuclear Sn(IV) - Co(II) (Ni(II), Mn(II), Cu(II))complexes with citric acid were explored. Complexes were added in reaction mixture as water solutions. Polycondensation was conducted at 175°C and 250°C, reactions with epoxy resin were carried out at 150°C. Certain structure of polyesters was obtained with methods of IR- and the mass-spectroscopy. The coating was produced at high temperature and hardened with an epoxy resin EDR-20 in cyclohexanone solution. Satisfying description of copolymer's tapes of modified polyglycolmaleinatphthalates with epoxy oligomer are saved at the maintenance of polyesters up to 90%. The values of adhesion were determined using hardness and stability to the abrasion of the got lacquered coverages. The best physico-mechanical descriptions of interdimerss were observed when we used a copper complex. This can be explained because of formation of hight dispersible particles of metallic copper. As an additional factor, strengthening of the fungicide activity of polyester resin can be increased with hight dispersible particles of copper by introduction of acetate or special complex of copper and by heating to 200°C after finishing of polycondensation reaction. The offered systems can be used for the receipt of fungicide varnishes and paints.

Keywords: tin(IV), citric acid, polycondensation, copolymers.

REFERENCES

1. Indeykin E.A., Leybzon L.N., TolmachYov I.A. *Pigmentirovanie lakokrasochnykh materialov* – Leningrad, Himiya, 1986. – 160 s.
2. Savin S.N., Lozhichevskaya T.V., Seyfullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Stahov A.O. *Vliyanie bimetallicheskih Co(II)-Sn(IV), Co(II)-Ge(IV) kompleksov s gidroksikarbonovymi (fosfonovoy) kislotami na kinetiku polikondensatsii i svoystva poliglikolmaleinatftalatov*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no 2, pp. 57-63.
3. Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seyfullina I.I., Savin S.N., Lozhichevskaya T.V. *Aktivatsiya protsessov polucheniya poliglikolmaleinatftalata soedineniyami titana, olova i germaniya s gidroksokarbonovymi kislotami* // Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2, pp. 5-14.
4. Shmatkova N.V., Savin S.N., Lozhichevskaya T.V., Zinchenko O.Yu., Seyfullina I.I. *Poluchenie olovosoderzhashchih nenasyischennykh oligoefirov i biotsidnykh sopolimerov na ih osnove* XI mezhdunarodnaya konferentsiya «Oligomeryi-2013». Yaroslavl, 2013, vol. 2, pp. 256.
5. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *The Conditions of Formation of Heterometallic Complexes in the $GeCl_4$ ($SnCl_4$)–Citric Acid– $M(CH_3COO)_2$ – H_2O Systems. The Crystal and Molecular Structures of $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2]4H_2O$ ($M = Mg, Mn, Co, Cu, Zn$) and $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni$)* Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 5, pp. 515-522. <http://dx.doi.org/10.1134/s003602361305015x>

6. Tsurpal I. A., Baraban N. P., Shvayko V. M. *Soprotivlenie materialov: Lab. raboty*. Kiev, Vischa shkola, 1988, 245 p.
7. Grigorev A.P., Fedotova O.Ya. *Laboratornyiy praktikum po tehnologii plasticheskikh mass. Ucheb. posobie dlya himiko-tehnol. vuzov*. Moscow, Vysshaya shkola, 1977, 264 p.
8. Bondareva E.A., Krivochenko A.S., Savin S.N. *Izuchenie protsessov termicheskogo razlozheniya kompleksov formiata medi s aminami v srede oligobutadiena* Trudy Odesskogo politehnicheskogo universiteta, 2004, vol. 22, no 2, pp. 21-24.
9. Pomagaylo A.D. Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *Nanochastitsyi metallov v polimerah*. Moscow, Himiya, 2000, 672 p.
10. Podchaynova V.N., Simonova L.N. *Med*. Moscow, Nauka, 1990, 279 p.
11. Vulfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. *Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy*. Moscow, Himiya, 1986, 313 p.