

urethanealumophosphates, urethanesilicopolyphosphates, urethane-silicoalumophosphates. The obtained materials on a basis silicon, phosphorum, aluminum-contained of polyurethanes — non-combustible or are capable to self-fading.

1. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Будзинская В.Л. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. № 3. -С. 80—86.
2. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. -1996. -38, № 5. -С. 786—791.
3. Ищенко С.С., Лебедев Е.В. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 8. -С. 116—119.
4. Ван Везер Д. Фосфор и его соединения. -М.: Химия, 1952.

5. Медведева В.М., Медведев А.А., Тананаев И.В. // Неорган. материалы. -1965. -1, № 2. -С. 211—217.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
7. Чистякова А.А., Сивкина В.А., Садков В.И. // Неорган. материалы. -1969. -5, № 3. -С. 536—543.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Атлас ИК-спектров фосфатов. -М.: Наука, 1985.
10. Жарков В.В., Копусов Л.И., Козлова Т.В. // Пластические массы. -1983. -№ 2. -С. 41—45.
11. Ищенко С.С., Росовицкий В.Ф., Придатко А.Б. и др. // Журн. прикл. химии. -1998. -Вып. 11. -С. 1929—1933.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 10.03.2004

УДК 541.(64+49) +539:541.572.5:543.422.27

**Н.В. Козак, Н.В. Мніх, Л.Ф. Косянчук, Г.М. Нестеренко, Ю.М. Нізельський**

### **ВПЛИВ *bis*(ЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТУ) МІДІ (2+) НА РУХЛИВІСТЬ ПАРАМАГНІТНОГО ЗОНДА ТЕМПО ТА ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНУ ДЕСТРУКЦІЮ НАПІВ-ВПС НА ОСНОВІ ПОЛПРЕТАНУ ТА ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ**

Методом спінового зонда показано, що введення *bis*(етилацетоацетату) міді (2+) у напів-ВПС супроводжується зниженням енергії активації та коефіцієнта обертальної дифузії парамагнітного зонда ТЕМПО. Виявлено, що структурні зміни у напів-ВПС під дією координаційно-здатних сполук металів різної валентності по-різному впливають на термоокиснювальну деструкцію модифікованих матриць. Методом ТГА встановлено, що при введенні хелату міді у напів-ВПС уповільнюється процес деструкції матриці на початковій стадії розкладу. Зі збільшенням вмісту модифікатора інтенсивність деструкції в області до 330 °С зростає у порівнянні з безметальною матрицею.

Метод спінового зонда ефективно використовується для вивчення молекулярної динаміки і структури полімерів [1—3], а також дозволяє дослідити морфологію та/або фазове розшарування полімерних сумішей [4] та напів-взаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС) [5—7], що являють собою системи, в яких процес фазового розшарування є штучно загальмованим (утрудненим) внаслідок зшивання одного із компонентів. Ступінь незавершеності фазового розшарування значною мірою зумовлює кінцеву морфологію напів-ВПС.

Введення у полімерні суміші або ВПС на стадії їх формування активних комплексних сполук як третьої компоненти (компатибілізатора), здатних до взаємодії з функційними групами обох компонент суміші або ВПС впливає на структуру [6, 7] та термічні характеристики [7]

полімерної матриці, що формується. При вивченні динаміки обертання парамагнітного зонда (ПМЗ) ТЕМПО у напів-ВПС, що складається з несумісних компонентів — сітчастого поліуретану і лінійного поліметилметакрилату складу 50/50 — у присутності етилацетоацетату двовалентної міді було показано [6], що зникає перехід на температурній залежності часу кореляції обертання ТЕМПО. Цей факт трактувався як свідчення поліпшення сумісності компонентів напів-ВПС за рахунок утворення в системі різнолігандних макрокомплексів між хелатом міді і компонентами полімерної системи. Погіршення мікрофазового розшарування ПУ та ПММА спостерігали також при введенні хелатів тривалентних металів  $Me(diket)_3$ , що було підтверджено методами ЕПР та ТГА [7].

Метою даної роботи є дослідження впливу

© Н.В. Козак, Н.В. Мніх, Л.Ф. Косянчук, Г.М. Нестеренко, Ю.М. Нізельський, 2005

координаційноздатної сполуки міді на структурні зміни за даними парамагнітного зонда та термоокиснювальну деструкцію напів-ВПС на основі поліуретану (ПУ) та поліметилметакрилату (ПММА). Оскільки оберտальна рухливість зонда залежить від температури і структурних особливостей полімерної матриці, в роботі були визначені енергія активації обертання зонда (ТЕМПО) та коефіцієнт обертальної дифузії для напів-ВПС при зміні кількості введеного в композицію хелату металу.

Об'єктами дослідження були: напів-ВПС, що складаються з поліуретанової (ПУ) сітки на основі толуїлендіізоціанату (ТДІ) та оліготетраметиленгліколю (ОТМГ-1000), зшитої триметилпропаном (ТМП), та поліметилметакрилату (ПММА) у співвідношенні 1:1, із різним вмістом етилацетоацетату міді  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ ; ПУ сітки на основі ТДІ–ОТМГ–ТМП, синтезовані у присутності та відсутності  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ ; ПММА, отриманий радикальною полімеризацією ММА.

Напів-ВПС одержували методом одночасного формування сітчастого ПУ і лінійного ПММА. ПУ готували зшиванням за допомогою ТМП макродіізоціанату на основі ОТМГ-1000 та ТДІ у співвідношенні 1:2. У реакційну суміш вводили ММА з розчиненням у ньому  $1.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрилом.

Як суміщаючу добавку на стадії формування композиції вводили концентрований розчин у ДМФА етилацетоацетату міді  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  у кількості 2, 3 і 5 % ваг. Тверднення композицій проводили у формі, що являла собою дві паралельно розташовані скляні пластини, захищені лавсановими плівками і силіконовими прокладками, при 60 °С протягом 36 год з наступним вакуумуванням слідів непрореагованого ММА та висушуванням одержаних плівок до постійної ваги.

Одержані полімери досліджували методом ЕПР з використанням парамагнітного нітросильного зонда (ПМЗ) ТЕМПО. ПМЗ у досліджуваних плівках вводили методом дифузії [8]: зразки плівок знаходилися у насиченій парі ТЕМПО при 35 °С протягом 2 діб. Після цього зразки витримували при 20 °С впродовж доби. Зразки зберігали у закритих ампулах.

Спектри ЕПР записували в термостатованому резонаторі трьохсантиметрового радіоспектрометра PE-1306 в інтервалі температур 20–150 °С. Резонансну частоту вимірювали за допомогою частотоміра ЧЗ-54 з перетворювачем частоти ЯЗЧ-87. Калібровочними зразками були

дифенілпкірилгідразил (ДФПГ) з  $g=2.0036$  та йони двовалентного мангану в матриці  $\text{MgO}$  з  $g=2.0015$ . Досліджувані зразки нагрівали ступенево, їх витримували при заданій температурі протягом 15 хв, після чого записували спектр.

Час кореляції ( $\tau$ ) обертання ТЕМПО в області швидких рухів ( $10^{-11} < \tau < 10^{-9}$  с) в досліджуваних матрицях при використанні стандартних головних значень  $g$ - та  $A$ -тензорів розраховували за формулою [9]:

$$\tau = 6.65 \Delta H_{+1} \left( \sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right) 10^{-10}, \quad (1)$$

$\Delta H_{+1}$  — ширина компоненти спектра ЕПР зонда у слабкому полі,  $I_{+1}$ ,  $I_{-1}$  — інтенсивності компонент спектра зонда у слабкому і сильному полях відповідно.

Для характеристики молекулярної рухливості зонда у напів-ВПС, модифікованих етилацетоацетатом двовалентної міді, розраховані коефіцієнти обертальної дифузії  $D_{\text{оберт}}$  за формулою:  $D_{\text{оберт}} = 1/6\tau$  [13] (точність розрахунків сягає 10 %), а також енергії активації обертального руху радикала  $E_a$ , виходячи з ареніусівської залежності:  $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$ .

Для розрахунків  $E_a$  використано залежність  $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$ .

Динамічний ТГА аналіз виконувався з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 600 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підняття температури складала 10 град/хв. Вага зразків дорівнювала 40 мг. Зразки попередньо подрібнювали в умовах, що обмежують механодеструкцію.

Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференційних кривих втрати ваги (ДТГ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ДТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ суттєво перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТГ).

Залежності  $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$  для вихідних компонентів та напів-ВПС, що містять різні кількості  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ , наведені на рис. 1.

Для всіх вивчених систем з добавками етилацетоацетату міді  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  залежність  $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$  (рис. 1) має лінійний характер на відміну від залежності для напів-ВПС без добавки сполуки металу (рис. 1, крива 3). Злами на залежності  $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$  в температурному

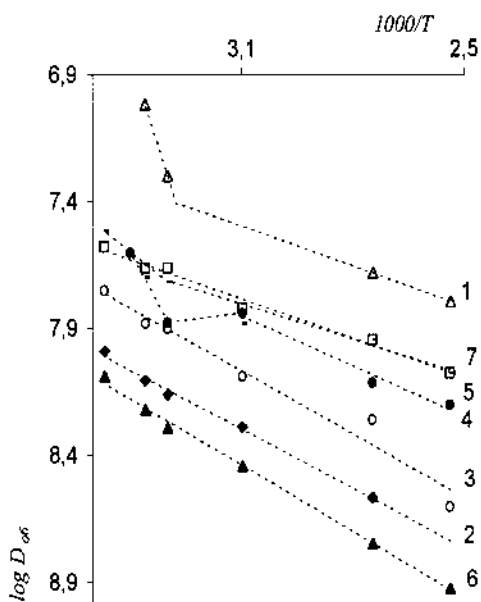


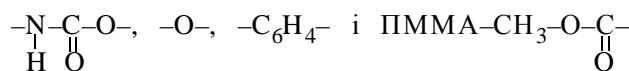
Рис. 1 Залежність  $\log D_{\text{оберт}}$  від температури для різних матриць: ПММА (1); ПУ-сітка (2); ПУ з  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  (2 %) (3); напів-ВПС (4); напів-ВПС з  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  (2 %) (5); напів-ВПС з  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  (3 %) (6); напів-ВПС з  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  (5 %) (7).

інтервалі 293—323 К для немодифікованої напів-ВПС можуть бути зумовлені додатковими температурними переходами, пов'язаними з неомогенністю системи, що підтверджується результатами аналізу спектру ЕПР ТЕМПО напів-ВПС [6]. Невеликий перегин в області низьких температур 288—323 К для напів-ВПС, модифікованої 5 %  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ , може бути пов'язаний з комплексоутворенням зонда з  $\beta$ -дикетонатом міді [9], хоча такий процес описано для розчинів, а в нашому випадку — конденсована система.

Що стосується компонентів напів-ВПС, то для ПУ лінійність зберігається при температурі 15—90 °С, в той час як для ПММА лінійність залежності  $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$  спостерігається лише при високих температурах 90—150 °С.

Лінеаризація залежності  $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$  для модифікованої етилацетоацетатом міді напів-ВПС може вказувати на те, що модифіковані системи стають більш однорідними щодо умов для обертальної рухливості в них радикала — зонда. Підвищення гомогенності напів-ВПС при введенні сполуки металу може бути зумовлене утворенням у досліджених полімерних системах міжмолекулярних комплексів (асоціатів) між йоном міді, хелатними кільцями  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  і

функційними групами поліуретанової сітки:



Утворення таких комплексів лежить в основі здатності  $\beta$ -дикетонатів формувати сітку донорно-акцепторних зв'язків, виступаючи для поліуретанових систем координаційним зшивачем [10, 11]. Саме це може сприяти зростанню ступеня суміщення компонентів напів-ВПС на молекулярному рівні.

Для аналізу впливу присутності етилацетоацетату міді на рухливість ПМЗ ТЕМПО в матриці напів-ВПС були визначені коефіцієнт обертальної дифузії  $D_{\text{оберт}}$  та активаційні параметри процесу дифузії (енергія активації обертання зонда  $E_a$  та передекспоненційний множник  $D_0$ ), значення яких наведені в табл. 1.

Одержані величини  $E_a$  є характерними для обертального руху радикалів і не суперечать описаним в літературі [8].

З даних табл. 1 видно, що енергії активації обертання зонда для безметальних матриць вихідних компонентів змінюються в наступній послідовності:  $E_a(\text{ПММА}) < E_a(\text{напів-ВПС}) < E_a(\text{ПУ})$ . Тобто найбільш загальмованою є матриця ПММА, найбільш рухливим зонд є у ПУ, напів-ВПС займає проміжне положення. Порівнюючи значення  $E_a$  та  $D_{\text{оберт}}$  для ПУ та ПУ, модифікованого 2 %  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ , можна помітити, що при введенні уже навіть 2 % сполуки металу в вихідний ПУ спостерігається зменшення рухливості зонда, на що вказує зниження  $D_{\text{оберт}}$  на всьому температурному інтервалі та підвищення  $E_a$ . Це може бути викликано комплексоутворенням між хелатом міді та уретановими групами [10, 11]. Зниження  $E_a$  відбувається також при введенні 2 та 5 % ваг. етилацетоацетату міді в напів-ВПС, що може бути зумовлене зростанням ступеня структурування матриці напів-ВПС зі збільшенням кількості модифікатора, здатного вступати в комплексоутворення з обома компонентами напів-ВПС. Цікавим є те, що введення 3 % етилацетоацетату міді супроводжується суттєвим збільшенням  $E_a$  обертального руху ПМЗ та  $D_{\text{оберт}}$  значення яких в цьому випадку навіть дещо перевищують відповідні значення для матриці безметального ПУ. Одержані результати узгоджуються з результатами аналізу температурних залежностей часу кореляції  $\tau(T)$  модифікованих етилацетоацетатом міді напів-ВПС [6].

Для оцінки впливу введення координацій-

Т а б л и ц я 1

Величини  $D_{\text{оберт}}$ , енергії активації  $E_a$ , передекспоненційного множника  $D_0$  радикала ТЕМПО в різних матрицях та коефіцієнт достовірності лінеаризації ( $R^2$ ) залежностей  $\lg D_{\text{оберт}} - 1/T$

Полімерна система	$D_{\text{оберт}} \cdot 10^7, \text{ c}^{-1}$ при $T, \text{ }^\circ\text{C}$									$E_a, \text{ кДж/моль}$ у темпера- турному інтервалі ( $T_1-T_2$ )	$D_0 \cdot 10^9, \text{ c}^{-1}$	$R^2$
	15	18	20	25	30	50	90	120	150			
ПУ сітка	9.8			12.8	14.5	19.6	37.0	83.3		14.86 (18–90)	49.8	0.99
ПУ з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (2 %)	5.6			7.67	8.01	12.2	18.2	39.7		15.88 (15–120)	44.68	0.97
Напів-ВПС		4			7.5	6.9	13.0	15.9		12.6 (50–120)	7.64	0.98
Напів-ВПС з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (2 %)	3.8			4.6	4.6	6.6	8.8	11.9		9.86 (15–120)	2.40	0.99
Напів-ВПС з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (3 %)	12.3			16.6	19.6	27.7	55.5	83.3		16.64 (15–120)	136.5	1
Напів-ВПС з $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ (5 %)	3.3			5.0	5.2	7.6	8.8	11.9		8.83 (30–120)	1.72	0.99
ПММА			1.0		1.98		4.75	6.17	6.9	7.90 (30–150)	0.67	0.97

ноздатного модифікатора на термічну деструкцію напів-ВПС на основі поліуретану та поліметилметакрилату проведений аналіз термоокиснювальної деструкції напів-ВПС, модифікованої етилацетоацетатом двовалентної міді  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ .

Оцінені за кривими ДТГ втрата ваги на момент досягнення максимальної швидкості розкладу на стадії та відповідна їй температура наведені в табл. 2.

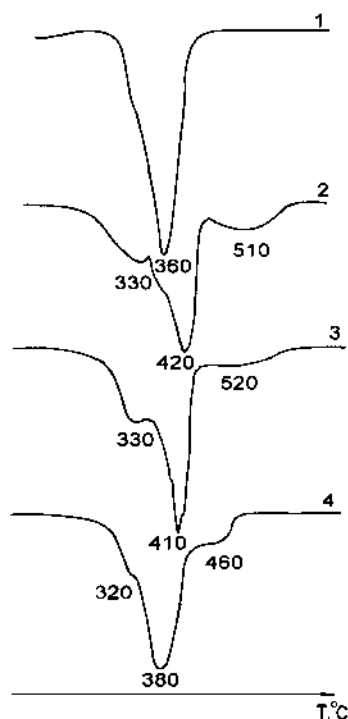


Рис. 2. Криві ДТГ зразків: ПММА (1); ПУ (2); напів-ВПС (3); напів-ВПС з 5 %  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  (4).

На рис. 2 представлені криві ДТГ напів-ВПС, компонентів немодифікованої напів-ВПС та напів-ВПС з 5 %-м вмістом етилацетоацетату міді.

ТГА криві ізольованих компонентів системи (рис. 2) вказують на близькі значення температурних інтервалів та інтенсивностей розкладу ПУ (330) та ПММА (280 і 360) в області температур від 250 до 350  $^\circ\text{C}$ . Помітним є те, що введення етилацетоацетату міді в напів-ВПС супроводжується зниженням температури максимальної швидкості розкладу на всіх стадіях (табл. 2). Причому, зниження температури максимального розкладу на II стадії при одночасному незначному змищенні I стадії розкладу в бік нижчих температур приводить до часткового перекривання I та II стадій розкладу (рис. 2). Цікаво відмітити, що модифікування напів-ВПС хелатами тривалентних металів  $\text{Me}(\text{diket})_3$ , навпаки, супроводжується покращенням розділення I та II стадій розкладу на кривих ДТГ (рис. 3) за рахунок появи області рівномірної втрати ваги в результаті зниження температури максимального розкладу на I стадії при одночасному змищенні II стадії розкладу в бік вищих температур [7].

З даних табл. 2 видно, що введення  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  у напів-ВПС супроводжується зниженням втрати ваги на I (область температур 330  $^\circ\text{C}$ ) та III (область температур 500  $^\circ\text{C}$ ) стадіях розкладу та підвищенням втрати ваги на II стадії розкладу в області 410  $^\circ\text{C}$  порівняно з немодифікованою напів-ВПС. Причому втрата ваги на I стадії розкладу модифікованих напів-ВПС зростає при збільшенні вмісту сполуки металу від

Т а б л и ц я 2

## Термічні характеристики досліджуваних систем

Система	I стадія		II стадія		III стадія		Коксовий залишок, %
	Втрата ваги, %	$T_{\text{макс}}$ , °C	Втрата ваги, %	$T_{\text{макс}}$ , °C	Втрата ваги, %	$T_{\text{макс}}$ , °C	
ПУ	22.0	330	72.0	420	91.0	510	2.5
ПММА	10.0	280	52.0	360	—	—	0
Напів-ВПС	25.0	330	43.8	410	28.0	500	4.0
Напів-ВПС з 2 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$	18.7	325	52.5	410	22.5	470	3.8
Напів-ВПС з 3 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$	20.0	325	48.75	400	24.4	460	0
Напів-ВПС з 5 % $\text{Cu}(\text{eacac})_2$	21.25	320	51.25	380	18.75	460	5

2 до 5 % ваг. Тобто введення хелату міді у напів-ВПС уповільнює процес деструкції вихідної матриці на початковій стадії розкладу в області 330 °C, хоча інтенсивність деструкції на цій стадії зростає зі збільшенням вмісту модифікатора.

Слід відмітити відмінну поведінку напів-ВПС з 3 %-м вмістом  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ . Для цієї системи спостерігається незначне підвищення втрати ваги на II стадії розкладу при значному зростанні втрати ваги на цій стадії для напів-ВПС, модифікованих 2 та 5 % ваг.  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ , а також спостерігаємо дещо вищі втрати ваги на III стадії розкладу при загальній тенденції до змен-

шення втрати ваги на цій стадії для систем з 2 та 5 % ваг. вмістом  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ . Відмінність в поведінці напів-ВПС, модифікованої 3 % ваг. етилацетоацетату міді, спостерігалась і при дослідженні температурної залежності оберտальної дифузії парамагнітного зонда ТЕМПО методом ЕПР. Хоча на відміну від модифікації напів-ВПС хелатами тривалентних металів, при якій чітко простежувалася кореляція результатів методів ЕПР та ТГА [7] у випадку модифікування напів-ВПС етилацетоацетатом двовалентної міді, подібність змін, що спостерігаються в процесі термоокиснювальної деструкції модифікованої напів-ВПС, та змін температурної залежності оберտальної дифузії парамагнітного зонда ТЕМПО незначна.

Одержані результати дослідження методами ЕПР та ТГА впливу модифікування напів-ВПС етилацетоацетатом міді на такі різні характеристики системи, як термоокиснювальна деструкція та обертальна дифузія нітросильного зонду ще раз підтверджують, що ці характеристики є чутливими до морфології системи [5, 7, 12, 13].

Мікрофазове розшарування ПУ та ПММА в безметалній напів-ВПС є штучно загальмованим. Присутність координаційного модифікатора, завдяки утворенню додаткової координаційної сітки, ще більше утруднює процес мікрофазового розшарування ПУ та ПММА в безметалній напів-ВПС, який є уже частково загальмованим внаслідок зшивання одного із компонентів, і суттєво впливає на ступінь його незавершеності. Завдяки здатності етилацетоацетату міді утворювати комплекси з обома компонентами напів-ВПС межа розподілу фаз збагачується структурами типу різнолігандних макрокомплексів. Слід зауважити, що структура ут-

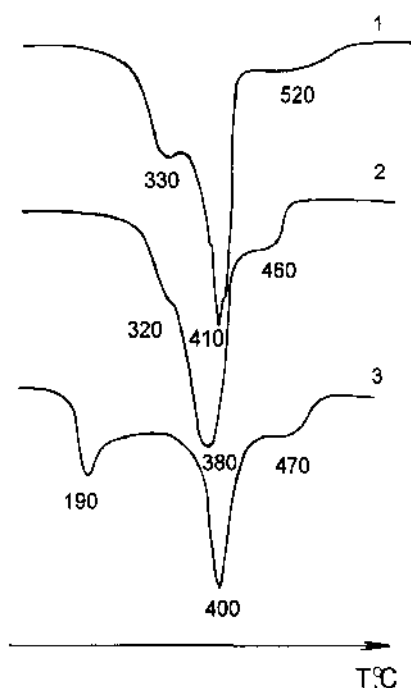


Рис. 3. Криві ДТГ зразків: напів-ВПС (1); напів-ВПС з 5 %  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  (2); напів-ВПС з 5 %  $\text{Co}(\text{acac})_3$  (3).

ворюваних макрокомплексів залежить від координаційної здатності сполуки металу і буде різною у випадку дво- або тривалентних металів, що було зафіксовано за допомогою ТГА. Крім того, зміна розподілу вільного об'єму в матриці напів-ВПС завдяки зміні ступеня незавершеності мікрофазового розшарування підтверджується даними ЕПР.

**РЕЗЮМЕ.** Методом спинового зонда показано, що введення *бис*(етилацетоацетата) міді (2+) в полу-ВПС супроводжується зниженням енергії активації і коефіцієнта вращательной диффузии парамагнітного зонда ТЕМПО. Найдено, что структурные изменения в полу-ВПС под воздействием координационно-способных соединений металлов разной валентности по-разному влияют на термоокислительную деструкцию модифицированных матриц. Методом ТГА установлено, что при введении хелата меди в полу-ВПС замедляется процесс деструкции матрицы на начальной стадии разложения. С увеличением содержания модификатора интенсивность деструкции в области до 330 °С возрастает по сравнению с безметалльной матрицей.

**SUMMARY.** Using EPR-spectroscopy it was shown that an introduction of the copper ethylacetoacetate in semi-IPN matrix is accompanied with a decrease of the energy activation the rotational diffusion of the paramagnetic probe TEMPO. It was found that an influence of a metal coordination compound on the thermoxidative destruction and structural changes of a modified matrix depends on metal ion valency. Using thermogravimetry it was shown that in the presence of copper chelate in

semi-IPN the destruction process on the first stage becomes slower. Increasing of the modifier amount to 5 % in polymer leads to destruction intensity rise at 330 °C as compared to the metal free matrix.

1. Бучаченко А.Л., Коварский А.Л., Вассерман А.М. // Успехи химии и физикохимии полимеров. -М.: Химия, 1973. -С. 31—63.
2. Козак Н.В., Липатов Ю.С., Нізельський Ю.М. та ін. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**36**, № 2. -С. 90—94.
3. Сафонов Г.П., Ольхов Ю.А. Энтелис С.Г. // Высокомолекуляр. соединения. -1975. -**XVII**, № 2. -С. 343—351.
4. Feng Yi, Schmidt A., Weiss R.A. // Macromolecules. -1996. -**29**, № 11. -P. 3909—3917.
5. Harwey R.D., Schlick S. // Polymer. -1989. -**30**. -P. 11—19.
6. Козак Н.В., Насвіт Я.О., Нізельський Ю.М. // Фізика конденсованих високомолекуляр. систем. -2000. -№ 8. -С. 46—48.
7. Нізельський Ю.М., Козак Н.В., Нестеренко Г.М. // Наук. вісн. Миколаївського держ. ун-ту. -2003. -Вип. 6. -С. 11—14.
8. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. -М.: Наука, 1986.
9. Нізельський Ю.Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. -Киев: Наук. думка, 1983.
10. Нізельський Ю.Н. Дисс. ... докт. хим. наук. -Киев: ИХВС АН УССР, 1989.
11. Нізельський Ю.Н., Липатова Т.Э., Соболева А.П. // Теорет. и эксперим. химия. -1970. -**6**, вып. 6. -С. 845—848.
12. Veksli Z., Andreis M., Rakvin B. // Progress. Polym. Sci. -2000. -**25**, № 7. -P. 949—986.
13. Sestak J. Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis. -Prague: Academia, 1984.