

В.О. Віленський, Л.А. Гончаренко, Г.Є. Глієва

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ АЦЕТОБУТИРАТ ЦЕЛЮЛОЗИ—МЕТАЛОВМІСНИЙ ОЛІГОУРЕТАН

Досліджено кристалічну будову, теплофізичні, термомеханічні та діелектричні характеристики уретан-целюлозних металовмісних кополімерів, синтезованих у різних умовах. Показано, що на структуру і властивості зразків впливають як середовище синтезу, так і особливості формування координаційних комплексів у складі кополімерів. Встановлено, що координаційні комплекси на основі заліза виявляють властивості далекого порядку, характерного для кристалічної структури оксиду заліза.

У попередніх роботах [1—4] нами було показано, що модифікація похідних целюлози реакційноздатними олігоуретанами є перспективним напрямком одержання композитів. Відома також виключно висока здатність сполук перехідних металів [5] до комплексоутворення з амінами, водою, спиртами і кетонами, особливо характерна для γ -форми оксиду заліза, яка досягає хемосорбції вказаних сполук. Дослідження уретановмісних полімерів, наповнених оксидами перехідних металів [6—8], показали, що навколо йонів металів формуються ліганди, структуру яких можна варіювати заміною металу на інший метал чи зміною його концентрації [9], направлено впливаючи на структуру, теплофізичні, релаксаційні, термомеханічні та адгезійні властивості таких композитів. Метою даної роботи є синтез та дослідження кополімерів, складовими частинами яких є похідні целюлози, реакційноздатні олігоуретани та оксиди металів. Такі кополімери є по суті наноккомпозитами заданої будови.

Вихідні сполуки для синтезу наноккомпозитів на основі ацетобутирату целюлози (АБЦ), реакційноздатного макродіізоціанату (МДІ) і оксидів металів Fe_2O_3 та Al_2O_3 готували, як у роботі [4]. Синтез проводили в три стадії: на першій одержували МДІ в масі реакцією взаємодії суміші 80/20 2,4- і 2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) і олігооксипропіленгліколю (ООПГ) $M=1.0$ кг/моль при температурі $80^\circ C$ при співвідношенні $NCO : OH=2:1$. Конверсію NCO -груп в уретанові контролювали титруванням розчину наважки реакційної суміші в ацетоні 0.1 н. соляною кислотою. Реакцію припиняли при досягненні концентрації NCO -груп 6.7 %; на другій — до МДІ додавали 10 %-й розчин АБЦ в ацетоні (А) з розрахунку, щоб 60 % NCO -груп брали участь у реакції взаємодії з гідроксильними групами целюлози в присутності каталізатора

дибутилдилауринату олова (ДБДЛО); реакційну суміш перемішували при $22^\circ C$ протягом 1 год; на третій — до отриманого адуку додавали суспензію оксиду металу в ацетоні з розрахунку на 40 % реакційноздатних NCO -груп макродіізоціанату. Реакційну масу перемішували протягом 1 год при $22^\circ C$.

Другу серію зразків отримували у ДМФА (D) при $80^\circ C$ за такою ж схемою. В усіх зразках завершення синтезу контролювали за конверсією NCO -груп в уретанові у готових зразках композитів методом ІЧ-спектроскопії в діапазоні 2280 см^{-1} . Склад металовмісних кополімерів на основі АБЦ і олігоуретанів (КАМОУ), середовище синтезу та позначення зразків наведено в табл. 1.

Структуру КАМОУ досліджували методом розсіювання рентгенівських променів під великими кутами на установці ДРОН-4-07 (CuK_α -випромінювання, монохроматизоване Ni-фільтром),

Т а б л и ц я 1

Склад КАМОУ та його вплив на поздовжні розміри кристалітів і температуру текучості композитів

Зразок	Складові, %				Розчинники		$\Delta L,^*$ нм	$T_{\text{тек}}^{**}$ $^\circ C$
	МДІ	АБЦ	Me_2O_3		Ацетон	ДМФА		
			Fe_2O_3	Al_2O_3				
A60Fe40	100	60	40	—	A	—	5.3	154
A40Fe60	100	40	60	—	A	—	9.2	140
A60Al40	100	60	—	40	A	—	5.1	148
A40Al60	100	40	—	60	A	—	7.1	141
D60Fe40	100	60	40	—	—	D	6.1	149
D40Fe60	100	40	60	—	—	D	8.0	148
D60Al40	100	60	—	40	—	D	7.3	150
D40Al60	100	40	—	60	—	D	8.0	127

* ΔL ацетобутирату целюлози — 3.0 нм; ** $T_{\text{тек}}$ ацетобутирату целюлози при $136^\circ C$.

криві дифракції нормували на коефіцієнт поглинання і об'єм зразка. Питому теплоємність зразків композитів досліджували методом диференційної скануючої калориметрії в інтервалі температур $-100 \div +220$ °С із швидкістю нагріву 2 град/хв; маса зразка 0.1 г. Термомеханічну поведінку полімерів і їхніх композитів досліджували у режимі постійно прикладеного до зразка питомого навантаження ($\sigma_{\text{пит}} = 2.56$ МПа) в інтервалі температур від 20 до 200 °С зі швидкістю нагрівання зразка 2.5 град/хв. Діелектричні властивості досліджували методом діелектричної спектроскопії за допомогою мосту змінного струму Р-5083. Вимірювання проводили у повітряному середовищі при 18—20 °С в діапазоні частот 0.1—100 кГц в ячеек типу "сандвіч" між плоскими полірованими електродами з фтористої бронзи з питомим тиском 0.1 МПа. Час вимірювання провідності у кожній точці не перевищував 4 с.

Аналіз кутової залежності інтенсивності розсіювання рентгенівських променів від складу КАМОУ, отриманих синтезом в ацетоні (рис. 1, а, б), показує, що поява в структурі АБЦ органо-неорганічної складової приводить до зростання поздовжніх розмірів кристалітів L (нм) похідної

целюлози, розрахованих за виразом Шерера [10]:

$$L = K\lambda/\beta\cos\Theta,$$

де $\lambda = 0.154$ нм — довжина хвилі $\text{CuK}\alpha$; β — розширення лінії рефлексу на половині його висоти (радіан); Θ — кутове положення рефлексу (град), K — коефіцієнт форми $K = 0.9$ (для кристалітів з невідомим типом сингонії). У композитах, що містять оксид заліза, на поздовжні розміри кристалітів впливає насамперед співвідношення органічної та неорганічної складових; на відміну від них у зразках з Al_2O_3 щільність пакування макроланцюгів суттєво залежить від середовища синтезу.

Умови синтезу КАМОУ в розчині в ДМФА при 80 °С сприятливіші для протікання реакцій поліпрієднання, що відбивається на загальній структурі кополімеру. Це підтверджується зміною інтенсивності складного рефлексу на дифрактограмі КАМОУ (рис. 1, в, г), який виявляє залежність від співвідношення АБЦ/ Me_2O_3 , коли щільність пакування кополімеру може конкурувати з вихідним зразком АБЦ. Проте тенденція впливу просторових розмірів оксидів на збільшення міжплщинних відстаней у кристалітах КАМОУ зберігається, як це було встановлено для зразків кополі-

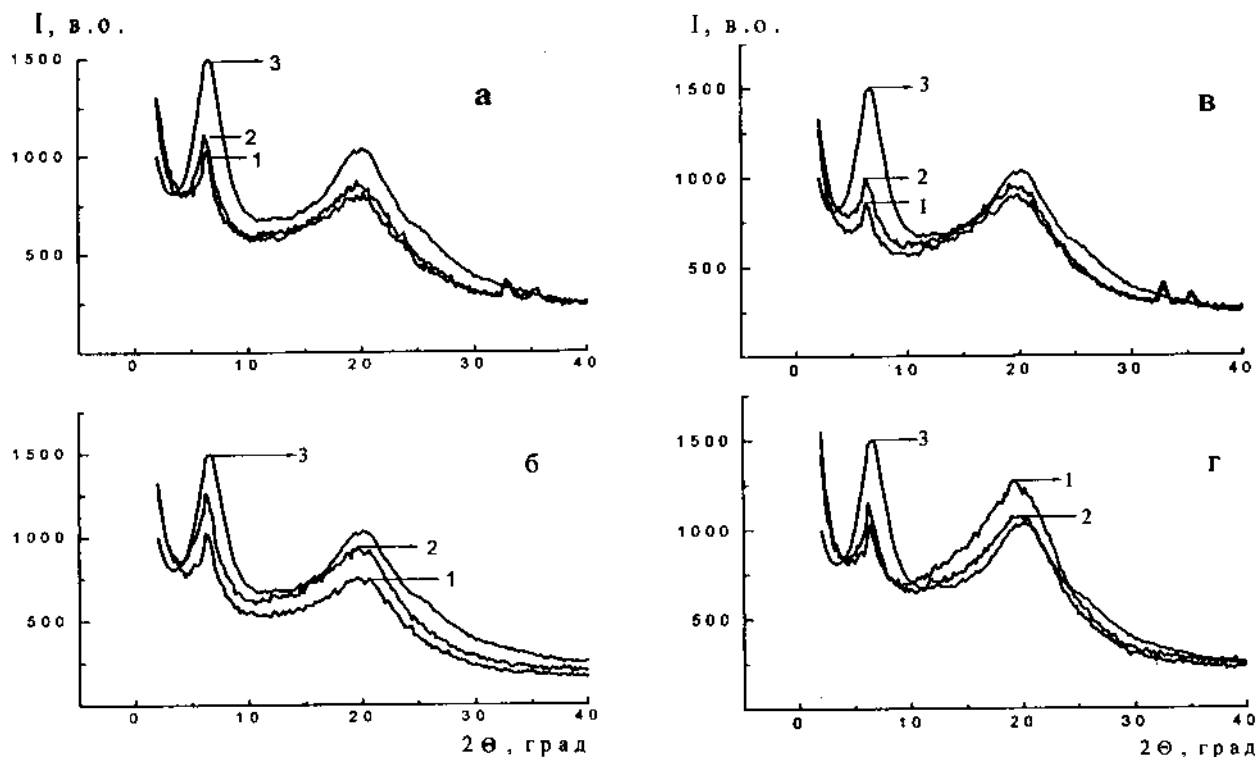


Рис. 1. Дифрактограми великих кутів рентгенівського випромінювання на зразках КАМОУ: а — А60Fe40 (1); А40Fe60 (2); АБЦ (3); б — А60Al40 (1); А40Al60 (2); АБЦ (3); в — D60Fe40 (1); D40Fe60 (2); АБЦ (3); г — D60Al40 (1); D40Al60 (2); АБЦ (3).

Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічної структури КАМОУ та γ -форми оксиду заліза

Зразок	КАМОУ			Fe ₂ O ₃ [12]		
	2 Θ , град	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , в.о.	2 Θ , град	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , в.о.
D40Fe60	12.0	0.370	39	12.1	0.368	18
A40Fe60	12.2	0.365	55			
D40Fe60	17.2	0.260	8.5	16.6	0.269	100
A40Fe60				17.9	0.251	75
A40Fe60	22.4	0.202	47	20.5	0.220	18
A60Fe40	23.8	0.193	53	24.7	0.184	63
D40Fe60	32.8	0.143	73	32.1	0.145	50
A60Fe40	33.0	0.141	85			
D60Fe40	35.2	0.134	90			
A60Fe40	35.4	0.133	84	36.3	0.130	18
A40Fe60	35.6	0.132	91			

мерів, синтезованих в ацетоні.

Появу на дифрактограмах залізовмісних КАМОУ нових дифракційних максимумів в області великих кутів, незалежно від умов синтезу (рис. 1, *a, в*), можна розцінювати як свідчення формування в складі координаційних комплексів ліганд—Fe₂O₃ площин відбивання кристалічної природи. В табл. 2 наведено кутові положення (2 Θ) кристалічних рефлексів, міжплощинні відстані (*d*, нм) та інтенсивність максимумів розсіювання (*I*, в.о.) у кристалітах КАМОУ і відповідні характеристики кристалічної структури індивідуального оксиду заліза, отримані в Мо-випромінюванні [11]. Як видно з таблиці, міжплощинні відстані, розраховані для КАМОУ, добре узгоджуються з табличними значеннями для Fe₂O₃. Такий результат дає підстави стверджувати, що в системі олігоуретан—оксид металу виникають області тривимірної структури Fe₂O₃. Певні відмінності значень *d* ми пояснюємо зміною параметрів кристалічної ґратки Fe₂O₃ у складі координаційних комплексів, сформованих взаємодією лігандів, що належать толуїлендіуретану, з оксидом заліза. Ми вважаємо, що існування ґраток Fe₂O₃ можливе тільки в топологічних структурах, які є результатом процесів сегрегації, власливих кополімерам (сумішам) несумісних складових. У нашому випадку це олігоуретани та ацетобутират целюлози, середовище яких насичене полярними групами та атомами, здатними до

донорно-акцепторних взаємодій за участю оксиду заліза. Аналіз дифрактограм КАМОУ, які відрізнялися умовами синтезу та концентрацією оксидної складової, показав, що із збільшенням вмісту Fe₂O₃ зростає інтенсивність рефлексів при 2 Θ ~ 32 і ~ 35°, що дозволяє стверджувати про можливість формування в складі органічної фази уретанової будови кластерів з кристалічною структурою Fe₂O₃.

Для підтвердження даного припущення були проведені оцінки зміни інтенсивності розсіювання рентгенівських променів на Fe₂O₃ диференціюванням кривих дифракції металовмісного кополімеру КАМОУ та кополімеру олігоуретан—АБЦ. На рис. 2 наведено диференційовані криві зразків D60Fe40 та D40Fe60, які насамперед свідчать про те, що розсіююча спроможність зразка з більшим вмістом кристалічної фази Fe₂O₃ вища. Порівняння рис. 1 та 2 показує, що на диференційованих кривих КАМОУ з'явилися кристалічні максимуми в кутах розсіювання 2 Θ = 12°, 17°, 23°, 33° і 35°, характерні для γ -Fe₂O₃ (табл. 2), тобто взаємодія окремих молекул Fe₂O₃ з полярними групами олігоуретан—АБЦ приводить до формування кластерів, у яких чітка координація атомів заліза по олігоуретанових ланцюгах приводить до формування структури з ознаками тривимірного впорядкування.

Для з'ясування впливу змін у кристалічній структурі КАМОУ на теплофізичні характеристики нанокompatитів були проведені дослідження температурної залежності питомої теплоємності вихідних полімерів (поліуретан на основі ООПГ-1000+ТДІ+БД і ацетобутират целюлози) та КАМОУ

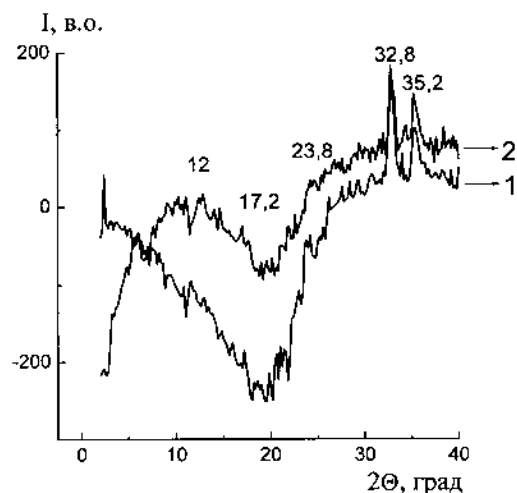


Рис. 2. Диференційовані дифрактограми великих кутів рентгенівського випромінювання на зразках КАМОУ D60Fe40 (1) та D40Fe60 (2).

Т а б л и ц я 3

Залежність температурних переходів від хімічного складу та умов синтезу КАМОУ *

Зразок	Ендотермічний перехід низькотемпературний					Екзотермічний перехід					Ендотермічний перехід високотемпературний				
	$T_{\text{поч}}$	$T_{\text{макс}}$	τ , с	ΔH , кДж/кг	$\Delta H/\tau$, кДж/кг·с	$T_{\text{поч}}$	$T_{\text{макс}}$	τ , с	ΔH , кДж/кг	$\Delta H/\tau$, кДж/кг·с	$T_{\text{поч}}$	$T_{\text{макс}}$	τ , с	ΔH , кДж/кг	$\Delta H/\tau$, кДж/кг·с
	°С					°С					°С				
АБЦ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	145	160	421	9.38	0.022
A60Fe40	-22	-1	589	7.81	0.013	55	65	280	8.75	0.031	137	150	364	5.93	0.016
A40Fe60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	145	154	252	2.65	0.011
A60A140	-15	-6	252	1.98	0.008	57	63	168	0.33	0.002	134	152	505	6.01	0.012
A40A160	-15	-8	196	2.03	0.010	60	65	140	0.1	0.0007	142	152	280	3.22	0.012
D60Fe40	-22	-6	449	6.30	0.014	67	70	84	1.53	0.018	140	147	196	2.47	0.013
D40Fe60	-26	-6	560	3.84	0.007	57	67	280	4.40	0.016	132	150	505	3.73	0.007
D60A140	-26	-3	645	5.83	0.009	64	67	84	1.32	0.016	142	147	140	2.06	0.015
D40A160	-18	-6	336	2.38	0.007	57	67	280	2.51	0.009	134	147	364	0.68	0.002

* Температура склування: ПУ — $T_{\text{поч}} = -28$; $T_{\text{кін}} = -8$ °С; АБЦ — $T_{\text{поч}} = 100$; $T_{\text{кін}} = 117$ °С.

(рис. 3 і табл. 3). З рисунка видно, що АБЦ — частково-кристалічний полімер з фазовим переходом кристал—рідина при температурі 160 °С (табл. 3), а аналог уретанової складової КАМОУ — аморфний полімер, інтервал склування якого від -28 до -8 °С. Слід зазначити, що гетерогенність структури даного поліуретану підтверджується наявністю ще кількох релаксаційних переходів у дослідженій області температур. Термограми зразків КАМОУ, синтезованих в ацетоні, виявляють цілий ряд температурних переходів, які відтворюють протікання процесів ендо- та

екзотермічної природи при певних температурах. Водночас частково-кристалічна целюлозна складова цих кополімерів, як відомо, має ендотермічний перехід, який протікає в інтервалі 145—160 °С і його ентальпія становить 9.38 кДж/кг. З табл. 3 видно, що органічна—неорганічна складові наноконструкта пластифікують кристалічну складову АБЦ; це виявляється у зниженні температури фазового переходу і зменшенні величини теплового ефекту плавлення. Оскільки ендотермічні та екзотермічні процеси відбуваються в певних температурних межах, а їхня інтенсивність змінюється залежно від складу і природи металу, є підстави вважати, що ці процеси пов'язані з формуванням та руйнуванням комплексів за участю оксидів металів.

Теплофізичні властивості КАМОУ, синтезованих у ДМФА, менше залежать від співвідношення органічної та неорганічної складових, у них, як видно з табл. 3, усталюються інтервали всіх температурних переходів. Виходячи з області склування ООПГ-1000 (від -28 до -8 °С), достатньо близької до інтервалів ендотермічних переходів усіх зразків, можна припустити, що формування і руйнування цих структур пов'язані із змінами в координаційних комплексах за участю лігандів та кінетич-

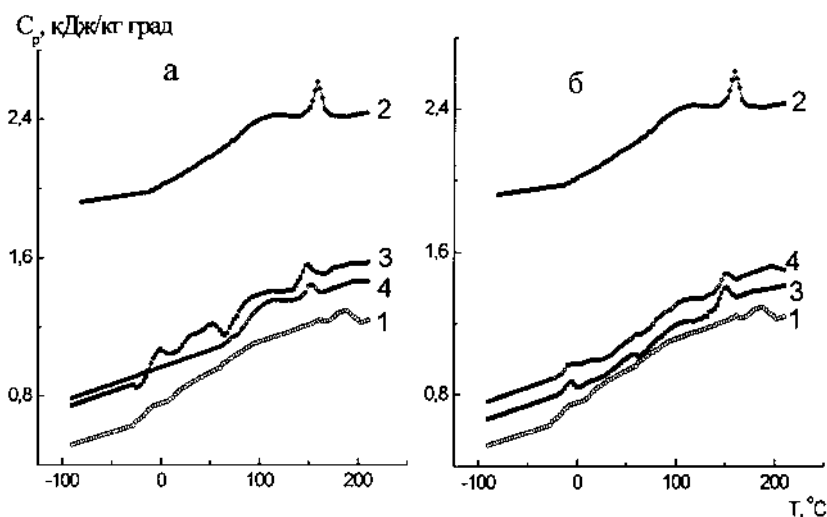


Рис. 3. Температурні залежності питомої теплоємності зразків: ПУ (1), АБЦ (2); а — А60Fe40 (3), А40Fe60 (4); б — А60A140 (3), А40A160 (4).

них сегментів ООПГ. Оскільки екзотермічні переходи спостерігаються в досить сталій області температур 55—70 °С і тепловий ефект екзопроцесів невисокий (від 0.3 до 4 кДж/кг), можна віднести ці переходи на рахунок перекоординування кисню з металу на протони амінних груп.

Становило інтерес дослідити, як формування, з одного боку, в складі КАМОУ кластерів за участю оксидів металів та пластифікуючий ефект олігоуретану на кристалічну складову ацетобутирату целюлози [1], з іншого, відібуваються на термомеханічних властивостях досліджуваних кополімерів. Результати досліджень наведено на рис. 4 і в табл. 1. З рисунка (крива 1) видно, що область та характер переходу АБЦ до в'язкотекучого стану властивий термомеханічній поведінці частково-кристалічних полімерів. Поява пластифікуючої складової та лігандних структур у КАМОУ виявляє залежність термомеханічної поведінки від природи металу і співвідношення органічної та неорганічної складових. Зокрема, появу плато високоеластичності на кривих можна пояснити збільшенням вмісту уретанового фрагменту. З табл. 1 видно, що зміна умов синтезу і співвідношення органічної та неорганічної складових дозволяє розширити інтервал в'язкої течії від 130 до 155 °С.

Зразки кополімерів КАМОУ, а також вихідних ПУ і АБЦ досліджували методом діелектричної спектроскопії (неруйнівний контроль структури). На рис. 5, а наведено частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат вихідних полімерів. Різниця в полярності та фазовому складі ПУ

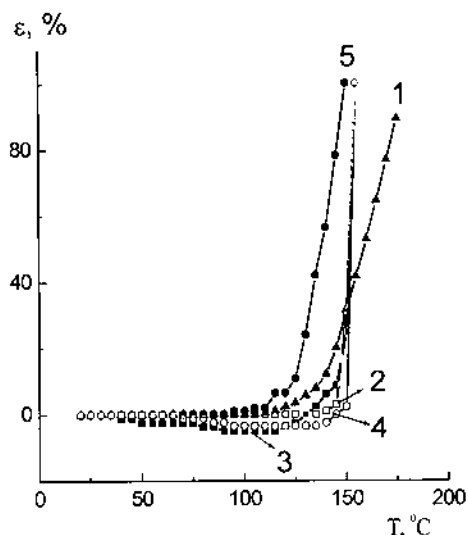


Рис. 4. Термомеханічні криві зразків: АБЦ (1), D60Fe40 (2), D40Fe60 (3), D60Al40 (4), D40Al60 (5).

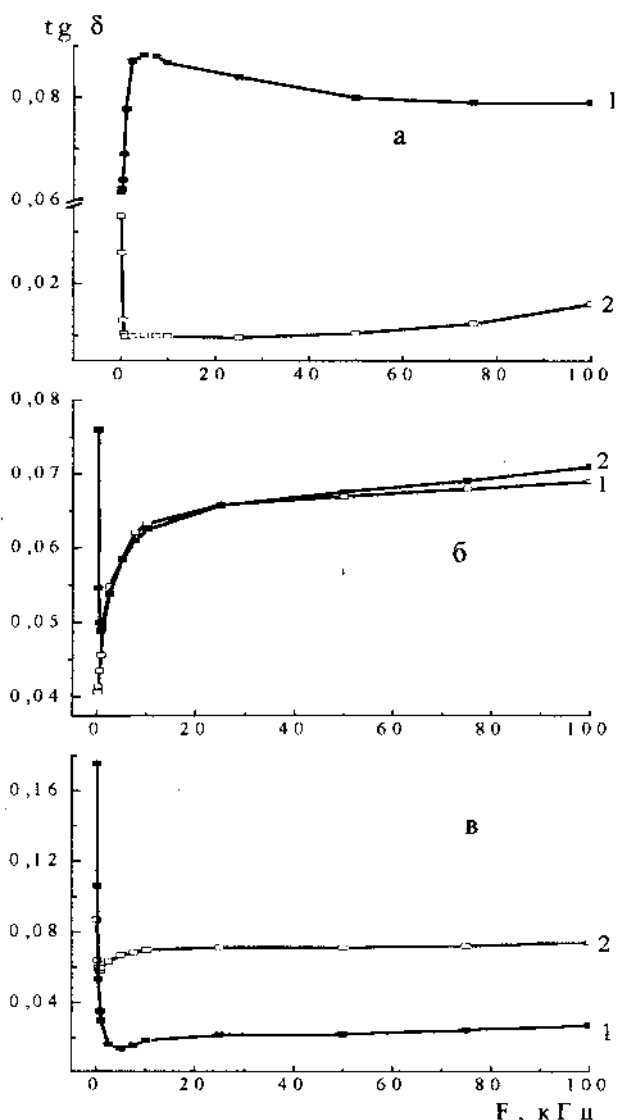


Рис. 5. Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат на зразках: а — ПУ (1), АБЦ (2); б — D60Al40 (1), D40Al60 (2); в — D60Fe40 (1), D40Fe60 (2).

і АБЦ визначили відмінність функції $\text{tg}\delta=f(F, \text{кГц})$. З кривою 1 видно, що діелектричні втрати в ПУ екстремально зростають в області низьких частот; це, на нашу думку, пояснюється лабільністю системи стійких водневих зв'язків, а також високою швидкістю поляризації діелектрика. В області частот від 2 до 50 кГц відбувається релаксація об'ємної поляризації і система досягає стійкого рівня дисипації накладеного електричного поля внаслідок вирівнювання системи водневих зв'язків у структурі поляризованого ПУ. На відміну від нього ацетобутират целюлози (крива 2) складається з аморфних областей і кристалітів, які

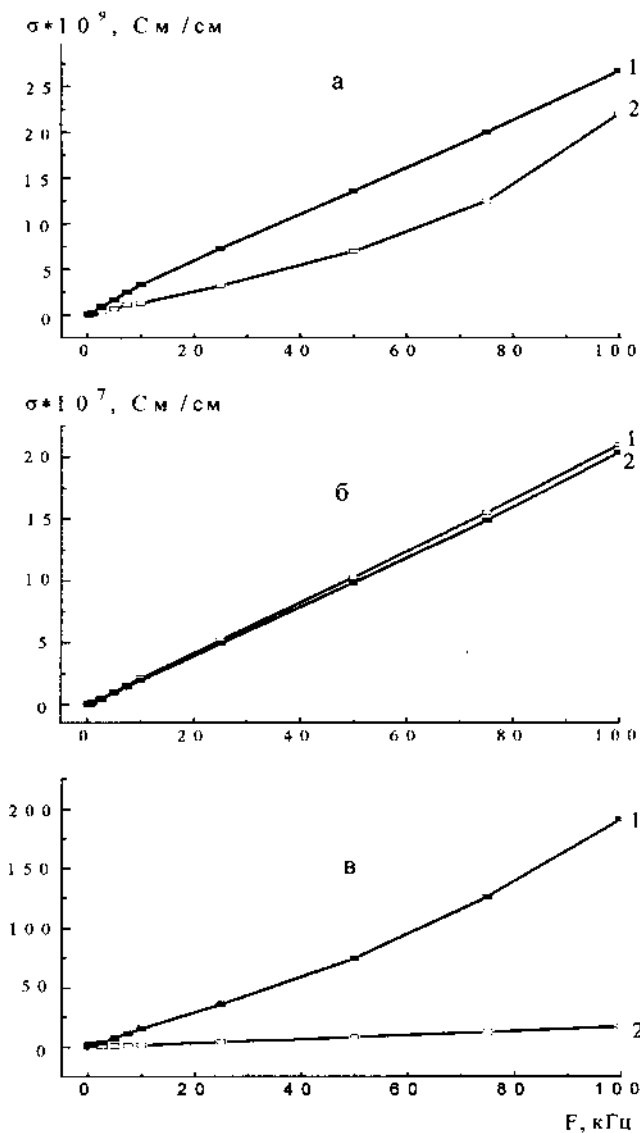


Рис. 6. Частотна залежність провідності зразків: *a* — ПУ (1), АБЦ (2); *б* — D60A140 (1), D40A160 (2); *в* — D60Fe40 (1), D40Fe60 (2).

за своєю природою є діаманетиками. Тому поляризація аморфних, насамперед, областей у вузькому інтервалі частоти змінного струму від 0.1 до 1 кГц спричиняє різке падіння величини $\text{tg}\delta$; власна жорсткість макроланцюга АБЦ і щільне пакування його кристалітів обумовлюють тенденцію до зростання величини тангенсу кута діелектричних втрат у процесі релаксації структурних елементів АБЦ під впливом струму високої частоти 20—100 кГц.

Форма залежності $\text{tg}\delta$ від частоти для зразків D60A140 і D40A160 (рис. 5, б) відтворює зростаючу експоненту з тенденцією до насичення при

частоті $F > 20$ кГц, причому метод діелектричної спектроскопії не виявляє різниці у концентраційному складі цих зразків. На відміну від них у залізовмісних КАМОУ (рис. 5, в) вміст оксиду не-однаково впливає на об'ємну поляризацію, про що свідчать частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат. Цей результат можна пояснити тим, що в цих зразках енергія взаємодії ліганд—оксид металу є більшою, ніж здатність до поляризації аморфних областей макроланцюгів АБЦ.

Зрозуміло, що такі особливості поведінки тангенса кута діелектричних втрат передбачали оцінку частотної залежності провідності (σ , См/см) ПУ, АБЦ і КАМОУ різного складу. З рис. 6, *a* видно, що за величиною провідності у розглянутому інтервалі частот і ПУ, і АБЦ є полярними діелектриками. Для ПУ (крива 1) характерна лінійна залежність $\sigma = f(F, \text{кГц})$, тоді як для АБЦ (крива 2) провідність наближається до квадратичної функції від частоти, що обумовлено, на нашу думку, відсутністю в структурі АБЦ елементів, які могли б виконувати роль пасток вільних електронів.

Виходячи з цього, слід дослідити, які зміни відбуваються у формуванні композиту, одна частина якого створює пастки вільних електронів, а друга частина їх руйнує, при тому, що елементами структури є кристаліти АБЦ. На рис. 6, *б* наведено частотні залежності провідності зразків D60A140 і D40A160. Характерною відмінністю КАМОУ від вихідних ПУ і АБЦ є збільшення величини провідності кополімерів на два порядки. Залежність $\sigma = f(F, \text{кГц})$ є чіткою лінійною функцією, на яку не впливають зміна концентрації оксиду алюмінію в складі КАМОУ. Особливості формування структури залізовмісних КАМОУ виявляються і в провідності (рис. 6, *в*). Збільшення концентрації Fe_2O_3 у структурі кополімеру зменшує провідність зразків на порядок, що додатково підтверджує формування кристалічних ґраток, основу яких складає оксид заліза.

Таким чином, уперше досліджено нанокompозити, синтез яких включає послідовне використання реакцій поліприєднання та формування координаційних комплексів за участю оксидів металів та ізоціанатів як лігандів. Встановлено, що на процеси кристалізації в целюлозній складовій впливають середовище синтезу, природа оксиду та концентрація координаційних комплексів у складі нанокompозиту. Вперше показано, що в залізовмісних сполуках взаємодія лігандів з атомами металу приводить до формування у складі комплексів кристалічних ґраток, міжплощинні розміри яких подібні до оксиду заліза.

Дослідження питомої теплоємності нанокompatитів показало, що органічна та неорганічна складові пластифікують кристалічну фазу АБЦ, а зміни температурних інтервалів та інтенсивності протікання переходів у композитах залежать від природи металу і складу нанокompatиту, що дає підстави пов'язати ці процеси з формуванням і руйнуванням комплексів за участю оксидів металів. Дослідження діелектричної спектроскопії показали, що характерною відмінністю нанокompatитів від поліуретану та АБЦ є збільшення електричної провідності на два порядки. Збільшення концентрації Fe_2O_3 у структурі нанокompatиту зменшує провідність зразка на порядок, що додатково підтверджує формування кристалічної фази за участю оксиду заліза.

РЕЗЮМЕ. Исследованы кристаллическое строение, теплофизические, термомеханические и диэлектрические характеристики уретан-целлюлозных металлсодержащих сополимеров, синтезированных в различных условиях. Показано, что на структуру и свойства образцов влияют как среда синтеза, так и особенности формирования координационных комплексов в составе сополимеров. Установлено, что координационные комплексы на основе железа проявляют свойства дальнего порядка, характерного для кристаллической структуры оксида железа.

SUMMARY. The crystalline structure, thermophysical, thermomechanical and dielectric characteristics metal-containing urethane-cellulose copolymers which were

synthesised in the different conditions were studied. It was shown that conditions of synthesis and peculiarities of coordinating complexes formation in copolymers have influence upon structure and properties of specimens. It was established that co-ordinating complexes on a base of iron display of long range ordering, which is typical for crystal structure of iron oxide.

1. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А., Глієва Г.Є. // Доп. НАН України. -2001. -№ 8. -С. 123—126.
2. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є. // Там же. -2000. -№ 11. -С. 189—192.
3. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є., Гончаренко Л.А. // Композиційні матеріали. -2003. -**25**, № 2. -С. 134—137.
4. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 2. -С. 119—124.
5. Милаева Е.Р., Рубежов А.З., Прокофьев А.И., Охлобыстин О.Ю. // Успехи химии. -1982. -Вып. 10. -С. 1638—1673.
6. Виленский В.А., Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. и др. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 10. -С. 723—727.
7. Штомпель В.И., Виленский В.А., Керча Ю.Ю. и др. // Там же. -1995. -**61**, № 2. -С. 53—58.
8. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Гончарова Л.Б. и др. // Там же. -1989. -**55**, № 4. -С. 424—428.
9. Купорев Б.А., Виленский В.А., Гончаренко Л.А. // Высокомолекуляр. соединения. -2001. -**43**, № 3. -С. 536—541.
10. Guinier A. Theorie et technique de la radiocristallographie. 2 Ed. Paris Dunod, 1956.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1961.