

УДК 541.64:543.422.27:546.57

## ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ СОЛИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2021 г. Н. И. Тихонов<sup>а</sup>, С. С. Хуцишвили<sup>а,\*</sup>, Т. И. Вакульская<sup>а</sup>,  
Н. П. Кузнецова<sup>а</sup>, А. И. Емельянов<sup>а</sup>, А. С. Поздняков<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук  
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: khutsishvili\_sp@yahoo.com

Поступила в редакцию 14.06.2020 г.

После доработки 26.09.2020 г.

Принята к публикации 09.10.2020 г.

Термической обработкой полимерного комплекса на основе полиакрилонитрила без использования дополнительного восстановителя синтезированы новые нерастворимые полимерные серебро-содержащие наноконпозиты. Полученные композиты парамагнитны, обладают спиновой концентрацией порядка  $10^{17}$ – $10^{18}$  спин/г и средним размером наночастиц серебра 5–8 нм. Методом электронного парамагнитного резонанса проведен мониторинг синтеза наносистем во времени. Установлено, что наноконпозит образуется в две основные стадии с восстановлением ионов серебра и дальнейшим развитием наночастиц, при этом полимерная матрица может претерпевать некоторые изменения и давать вклад в общий магнетизм полученного композита.

DOI: 10.31857/S2308113921010071

### ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы широко используют в медицине, электронике, химической промышленности, энергетике и многих других отраслях [1–4]. Полимерные наноконпозиты, содержащие металлические наночастицы благородных металлов, в частности серебра, представляют интерес как для фундаментальных изысканий, так и для практического применения [5, 6]. Уникальные свойства наноконпозитов, в свою очередь, тесно связаны с формированием наночастиц в полимерном материале, их супрамолекулярной самоорганизацией и стабилизирующими свойствами оригинальной матрицы [7].

Полиакрилонитрил в этом отношении является перспективным многоцелевым полимерным материалом, с присущим ему рядом практически значимых механических и термических свойств, светостойкостью и низкой теплопроводностью [8, 9]. С наночастицами серебра ПАН образует наноконпозит, который наделен электрическими, оптическими, антибактериальными и другими весьма ценными качествами [10, 11], обладающий высокой активностью и стабильностью, низкой токсичностью и простотой приготовления [12, 13]. Важно, что свойства конечного продукта зависят не только от полимерной матрицы и свойств нанокристаллитов, но и от способа наполнения [7, 14]. Формирование наноразмерных

частиц в полимерных матрицах представляет собой сложный многостадийный процесс, в связи с чем поэтапное изучение образования наносистемы, наночастиц, а также точная характеристика полученных объектов и объяснение их необычных свойств, в частности магнитных, можно назвать важными и крайне актуальными задачами. В данном случае, методы магнитного резонанса оказываются главным инструментом структурных исследований, а спектроскопия ЭПР – единственным прямым, наиболее современным и перспективным методом исследования парамагнитных частиц.

В настоящей работе синтезированы и исследованы закономерности формирования полимерных наноразмерных серебросодержащих материалов и их парамагнетизма термическим восстановлением нитрата серебра в матрице полиакрилонитрила методом ЭПР с привлечением других физико-химических методов. Такие серебросодержащие наноконпозиты перспективны для использования в катализе, микроэлектронике, в производстве стойких антибактериальных покрытий [15–17].

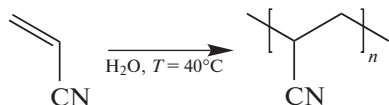
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ПАН исходным соединением служил акрилонитрил фирмы “Aldrich” (99%,  $T_{\text{кип}} = 77^\circ\text{C}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.3911$ ). Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  концентрации 99.9% (“Sigma-Aldrich”) и химиче-

ски чистую азотную кислоту (37%) применяли для синтеза нанокompозитов. Персульфат аммония и тиосульфат натрия использовали квалификации "х. ч." Ацетон, ДМФА и этиловый спирт очищали по известным методикам [18].

#### Синтез ПАН окислительно-восстановительной полимеризацией

Гомополимеризацию акрилонитрила проводили методом окислительно-восстановительной полимеризации в колбе при перемешивании в присутствии персульфата аммония и тиосульфата натрия в воде в атмосфере аргона при 40°C в течение 1.5 ч. Выпавший порошкообразный осадок полимера отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали на фильтре водой до отрицательной реакции на сульфат ион и сушили в вакууме при 50°C над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до постоянной массы. Выход полимера составил 88%. Полимеризация протекала с раскрытием винильной связи мономера в соответствии со схемой:



#### Синтез нанокompозитов с наночастицами серебра в матрице ПАН

Синтез серебрясодержащего нанокompозита осуществляли термическим способом диспергирования частиц металлического серебра в полимерной матрице ПАН путем восстановления ионов серебра из AgNO<sub>3</sub> при 250°C. Синтез серебрясодержащих нанокompозитов проводили в две стадии.

На первой стадии ПАН (0.5 г, 9.42 ммоль) растворяли в 10 мл азотной кислоты (C = 37%, ρ = 1.23 г/см<sup>3</sup>) в фарфоровой чашке при перемешивании (на магнитной мешалке) в течение 6 ч при 30°C. Затем постепенно добавляли 0.05 г AgNO<sub>3</sub> (0.2943 ммоль, что соответствует 10% от массы ПАН), растворенного в 1 мл азотной кислоты. Образовывалась суспензия, которую нагревали на водяной бане при 90°C до удаления азотной кислоты и образования стеклообразного осадка светло-желтого цвета. Стеклообразный осадок полимерной соли светло-желтого цвета растирали в фарфоровой ступке с дистиллированной водой, затем путем многократной декантации промывали до получения нейтральной реакции промывных вод, далее промывали этиловым спиртом, после чего сушили в вакуумном шкафу при температуре 40°C до постоянной массы.

На второй стадии полимерный комплекс ПАН–AgNO<sub>3</sub> нагревали в термостате в атмосфере сухого воздуха при 250°C в течение 1 ч до образования порошка темно-коричневого цвета с металлическим блеском. Выход продукта составил 68%.

Состав и строение синтезированного полимера устанавливали по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии. Элементный анализ выполняли на анализаторе "Flash EA 1112 CHNS-O/MAS 200" фирмы "Thermo Scientific". ИК-спектры синтезированных образцов снимали на спектрометре "Vertex 70 FTIR" фирмы "Bruker" в таблетках с KBr.

Измерения ГПХ проводили на высокоэффективном гель-проникающем хроматографе "Shimadzu LC-20 Prominence", включающем дифференциальный рефрактометрический детектор "Shimadzu RID-20A" и хроматографическую колонку "PolyPore" 7.5 × 300 мм ("Agilent") с соответствующей предколонкой. В качестве подвижной фазы использовали ДМФА особой чистоты для высокоэффективной жидкостной хроматографии со скоростью пропускания потока 1 мл/мин. Для построения калибровочной кривой использовали набор полистирольных стандартов "Polystyrene High EasiVials" (PL2010-0201), состоящий из двенадцати образцов с M = 162–(657 × 10<sup>4</sup>). Растворение образцов проводили при 80°C в течение 12 ч с применением системы пробоподготовки "Varian PL-SP 260VS", совмещающей функции управляемого нагревания и перемешивания. Термический анализ сополимеров проводили на синхронном термическом анализаторе "STA 449 Jupiter" фирмы "Netzsch" при скорости нагревания на воздухе 10 град/мин. Масса образцов составляла 5–7 мг. Нанокompозиты стабильны при нагревании до 320°C.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре "ELEXSYS E-580" фирмы "Bruker", X-диапазон 9.7 ГГц, соблюдая следующие условия: модуляция амплитуды 1.0 Гс, модуляция частоты 100 кГц, среднее число сканирований 20, развертка поля 1000 Гс/центр поля 3200 Гс и 100 Гс/центр поля 3460 Гс, константа времени 0.02 с, время конверсии 0.06 с, микроволновая мощность 0.6325 мВт. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали по известному методу [19] с использованием дифенилпикрилгидразила в качестве стандарта. Температурные зависимости сигналов ЭПР изучали при медленном повышении температуры с шагом 20° непосредственно в резонаторе спектрометра в ампулах диаметром 3 мм в атмосфере воздуха.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на порошковом дифрактометре "D8 ADVANCE" фирмы "Bruker" (Cu-излучение). Содержание металла в исследуемых нанокompозитах определяли атомно-абсорбционным методом с применением спектрометра "AA-6200" фирмы "Shimadzu".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате окислительно-восстановительной гомополимеризации акрилонитрила в вод-

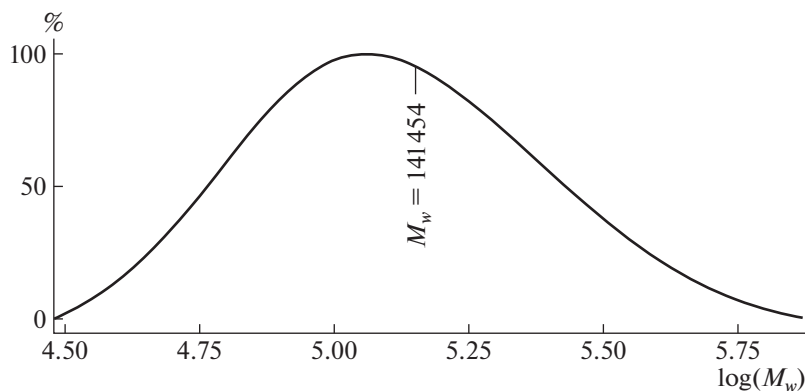


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение ПАН.

ной среде в присутствии персульфата аммония и тиосульфата натрия с выходом продукта 88% синтезирован ПАН в виде порошка белого цвета, растворимого в ДМФА, ДМСО, муравьиной и азотной кислотах. В ИК-спектрах полимера отсутствуют полосы поглощения винильных групп ( $1654$ ,  $3130\text{ см}^{-1}$ ), наблюдаются характерные полосы акрилонитрильного фрагмента при  $2934\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ),  $2242\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Среднечисловая молекулярная масса синтезированного ПАН составляет  $66211$ , средневесовая —  $141454$  (рис. 1). Для полученного ПАН характерно унимодальное ММР с коэффициентом полидисперсности  $2.1$ . Наличие боковых нитрильных групп позволяет получать на их основе нанокомпозиты без применения дополнительного восстановителя, поскольку хорошо известна их способность к изомеризации с формированием лестничного полимера с конденсированными дигидропиридиновыми циклами, которые далее при окислении легко дегидрируются до пиридиновых циклов. При этом образующийся водород способен выступать эффективным восстановителем ионной формы серебра до металлического состояния.

Для синтеза нанокомпозитов в качестве прекурсора металлического серебра был использован нитрат серебра, который добавлялся в раствор полимера, растворенного в азотной кислоте. В результате наблюдалось образование полимерного комплекса  $[\text{ПАН}-\text{Ag}^+]$  светло-желтого цвета, выделяемого выпариванием до твердого состояния. Далее комплекс подвергался термическому воздействию при  $250^\circ\text{C}$  в течение  $1\text{ ч}$ , в результате получены серебрясодержащие полимерные нанокомпозиты в виде мелкодисперсного порошка темно-коричневого цвета не растворимые во всех доступных растворителях. Согласно данным атомно-абсорбционного анализа, содержание серебра в полученных нанокомпозитах составляло от  $6.8$  до  $28.4\text{ мас. \%}$  (содержание серебра зависит от соотношения полимер—соль серебра). По результатам ИК-спектроскопии установлено, что

формирование серебрясодержащих полимерных нанокомпозитов сопровождается незначительным изменением химической структуры полимерной матрицы. Такие изменения наблюдались для полос поглощения, соответствующих колебаниям нитрильных групп при  $2196\text{--}2230\text{ см}^{-1}$ , полосы которых шире чем в исходном полимере ( $2242\text{ см}^{-1}$ ), что указывает на протекание структурных превращений нитрильных блоков. Необходимо отметить, что циклизация акрилонитрильных фрагментов и последующее дегидрирование в случае чистого ПАН требует более высоких значений температуры. В нашем случае мы наблюдали эти процессы при температуре  $200^\circ\text{C}$ , что, вероятно, обусловлено каталитическим эффектом металлических наночастиц серебра.

Типичные рентгенограммы нанокомпозитов имеют три основных пика отражения, связанные с  $(111)$ ,  $(200)$  и  $(220)$  плоскостями гранцентрированной кубической решетки серебра (рис. 2). Экспериментальные значения межплоскостных расстояний ( $a = 0.4084\text{ нм}$  для нанокомпозитов серебра) для кристаллической фазы хорошо согласуются со стандартным значением  $\text{Ag}(0)$  ( $a = 0.4086\text{ нм}$ ). Расчетные размеры наночастиц металлов были определены по формуле Дебая—Шеррера [20]. Средний размер области когерентного рассеяния  $L$  наночастиц серебра в полученных образцах варьировался в диапазоне  $5\text{--}8\text{ нм}$ .

Исходные полимерные соли дают в спектрах ЭПР широкий сигнал с величиной  $\Delta H$  от  $120$  до  $600\text{ Гс}$  и  $g$ -фактором  $2.15\text{--}2.18$  (рис. 3). ЭПР-характеристики полученных комплексов на основе ПАН близки к соответствующим характеристикам для комплексов двухвалентного серебра с макроциклическими лигандами, комплексов на базе сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола, в том числе с акрилонитрилом, и других [21–24]. Комплексы серебра в гипервалентных состояниях обычно стабильны, только когда они формируются с неокисляющимися лигандами, способными выдерживать окислительные свойства  $\text{Ag}(\text{II})$  [25, 26]. Такие высокоокисленные состояния се-

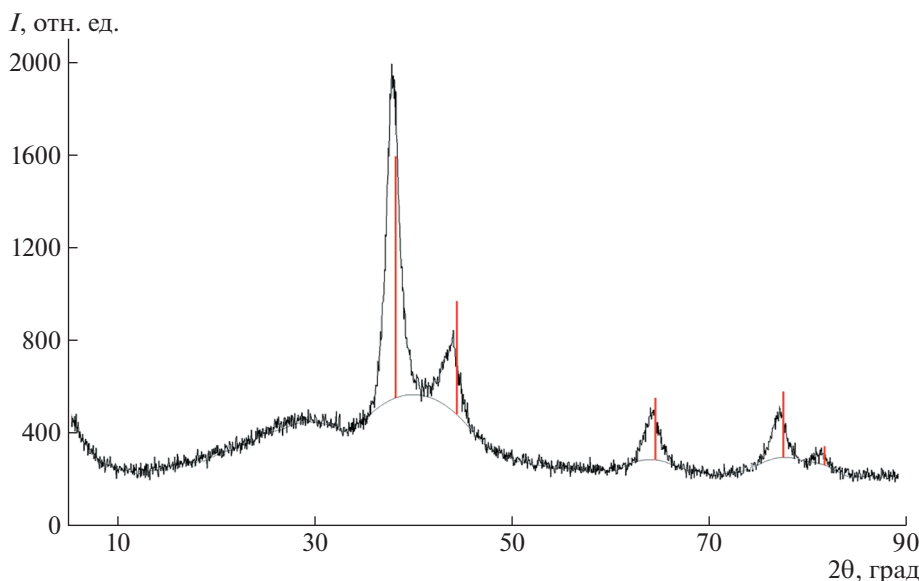


Рис. 2. Типичная РФА-дифрактограмма серебросодержащих нанокмпозитов на основе ПАН.

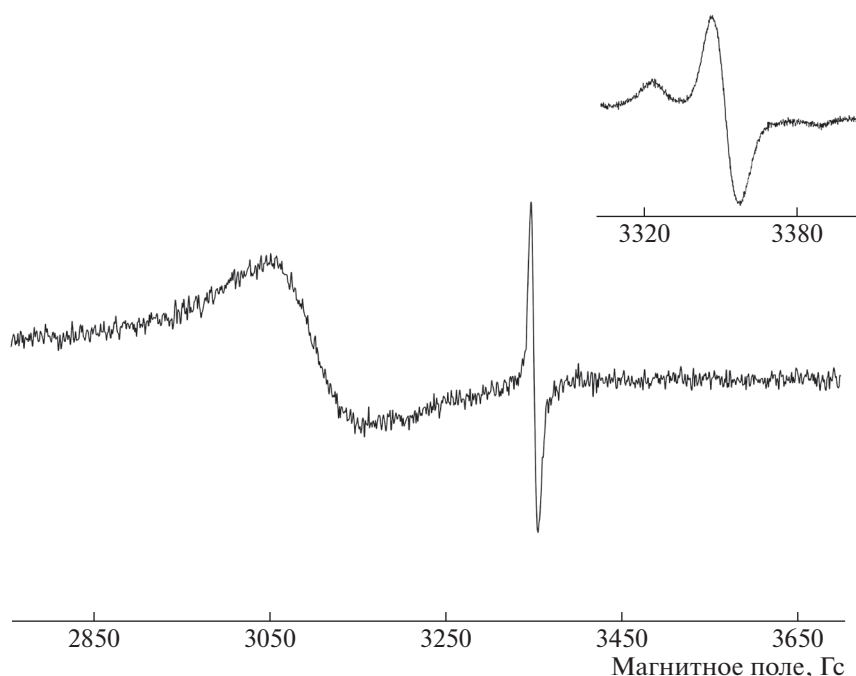
ребра возникают путем диспропорционирования  $\text{Ag(I)}$ , которое приводит к формированию  $\text{Ag(II)}$ -комплексов полимерных лигандов и металлического нульвалентного серебра  $\text{Ag(0)}$  [22]:  $2\text{Ag}^+ + \text{L} \rightarrow \text{Ag}^{2+}\text{L} + \text{Ag}^0$ .

Образование нульвалентного серебра подтверждается появлением в спектрах ЭПР в области  $g$ -фактора 2.005 узкого синглета с шириной 8–9 Гс (см. рис. 3). Однако этот сигнал может быть обусловлен наложением сигналов от нульвалентного серебра и полииминовых радикалов, которые могут возникать в волокнах ПАН при температурной обработке и в агрессивных условиях [27]. Для отдельных образцов этот сигнал представляет собой типичный анизотропный триплет, характерный для нитроксильных радикалов (вставка на рис. 3), который быстро исчезает в процессе синтеза нанокмпозита при достижении  $250^\circ\text{C}$ .

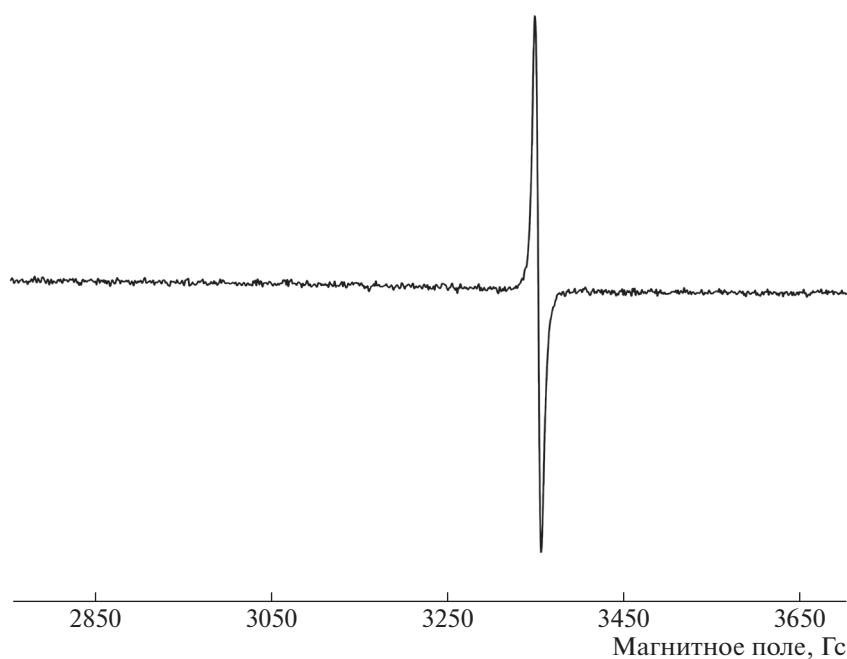
Возникновение и рост наночастиц удалось отследить мониторингом реакции восстановления комплексов непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. Исследования проводились при постепенно возрастающей температуре от 20 до  $250^\circ\text{C}$ , далее мониторинг синтеза осуществлялся при постоянной температуре  $250^\circ\text{C}$ . Так, с началом подъема температуры широкий сигнал ЭПР полимерного комплекса серебра полностью исчезает (рис. 4). Когда температура достигает  $250^\circ\text{C}$ , в процессе синтеза наблюдается рост интенсивности узкого синглета (рис. 5) с одновременным его сужением и сдвигом  $g$ -фактора в слабое поле. Такая синхронность изменения параметров может быть обусловлена возникновением металлической нанофазы  $\text{Ag(0)}$  с последующим ростом наночастиц и их стабилизацией полимерной матрицей. Таким образом, формирование

нанокмпозита осуществляется в несколько этапов. Как видно на рис. 6, на первом этапе в процессе синтеза наблюдается линейный рост  $g$ -фактора сигнала, затем его некоторое снижение через полчаса и дальнейший рост до 2.0055. При этом интенсивность узкого сигнала непрерывно растет с одновременным сужением его в течение часа почти на 1 Гс до постоянного значения. Как увеличение  $g$ -фактора, так и изменение ширины сигнала можно объяснить непрерывным образованием множества малых металлических частиц с их постепенным ростом до более крупных наночастиц и последующей стабилизацией в процессе прогрева. Важно, что линия становится несколько асимметричной, что также свидетельствует об образовании серебряных наночастиц. Подобное преобразование спектров ЭПР комплексов меди и серебра до типичного синглета в процессе восстановления при высоких значениях температуры отмечалось ранее в работах [21, 28].

Спектры ЭПР металлических наночастиц сильно отличаются от спектров объемных металлов и зависят от размеров частиц. Наблюдаемые узкие сигналы ЭПР в готовых нанокмпозитах описываются следующими спектральными характеристиками  $\Delta H = 7.0\text{--}7.5$  Гс,  $g = 2.0054\text{--}2.0055$ , параметром асимметрии  $A/B = 1.1$  и спиновой концентрацией  $N$  порядка  $10^{17}\text{--}10^{18}$  спин/г. Такие узкие линии с  $g$ -фактором, близким к свободному электрону  $g_e$ , обусловлены электронами проводимости металлов с нулевой валентностью [29, 30] и характерны для наночастиц размером 1–2 нм [21, 31–33]. Однако известно, что тройная связь  $\text{--C}\equiv\text{N}$  в ПАН может претерпевать внутреннюю полимеризацию при высоких значениях температуры, образуя лестничные сопряженные структуры [34]. Следует иметь в виду, что возникающие



**Рис. 3.** Спектры ЭПР серебросодержащего полимерного комплекса ПАН; на вставке – слабый узкий сигнал со сверхтонкой структурой при комнатной температуре.



**Рис. 4.** Спектр ЭПР формирующегося серебросодержащего нанокompозита в процессе синтеза при 200°C.

радикальные центры полисопряженных полимеров также регистрируются в диапазоне близком к  $g_e$  и аналогичны сигналам ЭПР для металлических наночастиц с нулевой валентностью. Для проверки возможного появления подобных радикальных центров исходный полимер ПАН выдерживался даже в более жестких условиях (270°C в течение 2 ч), в результате чего в спектре ЭПР обнаруживается слабый симметричный синглет с

$N = 10^{15} - 10^{16}$  спин/г. Отсюда, в частности, следует, что в полученных нанокompозитах узкий сигнал является суперпозицией различных по своей природе сигналов от серебряных наночастиц и возможных органических радикалов, связанных с полимерной матрицей.

В процессе мониторинга синтеза нанокompозитов в спектрах ЭПР при 250°C, кроме того, возникает и постепенно растет новый широкий сиг-

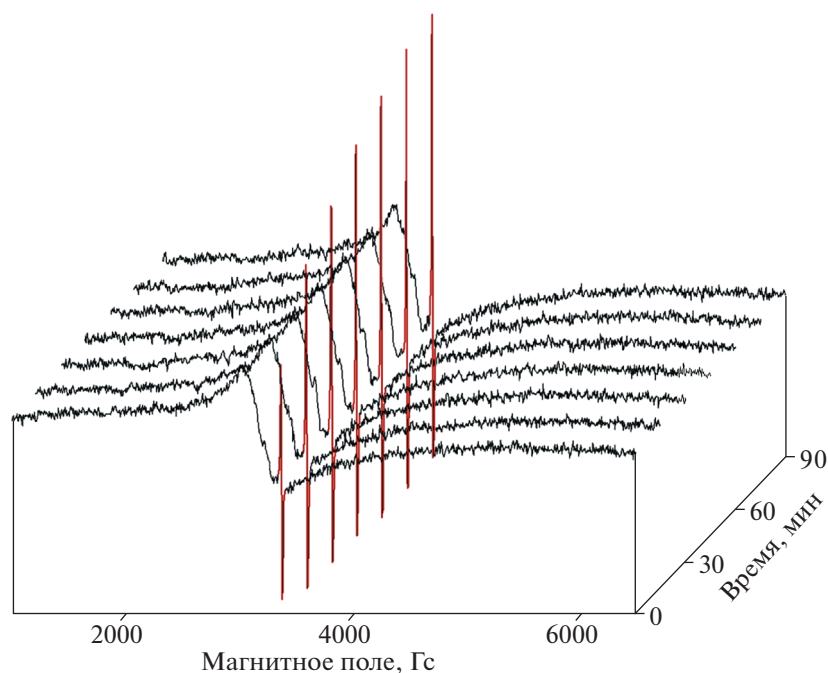


Рис. 5. ЭПР-мониторинг синтеза серебросодержащего нанокompозита на основе ПАН при 250°C.

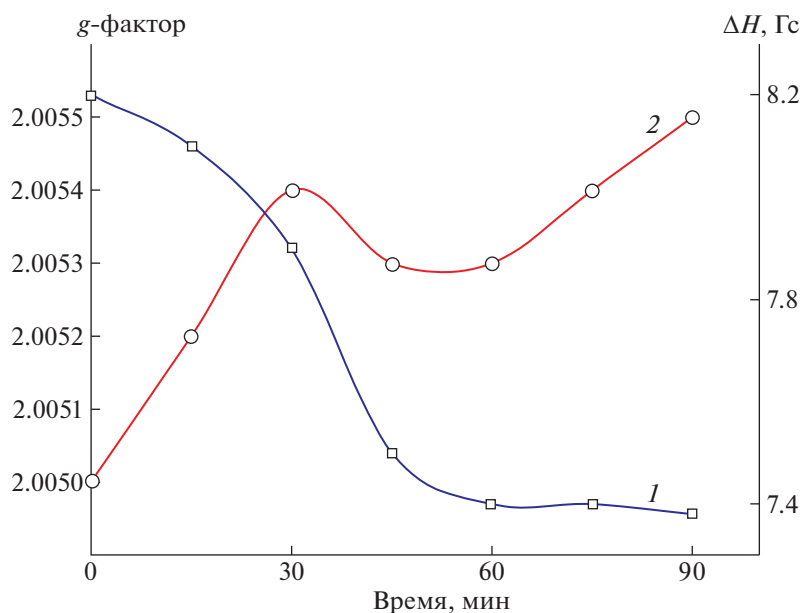


Рис. 6. Зависимость ширины  $\Delta H$  (1) и  $g$ -фактора (2) узкого сигнала ЭПР от времени для формирующегося серебросодержащего нанокompозита на основе ПАН при 250°C.

нал с  $g$ -фактором в области 2.13–2.16 и шириной 120–250 Гс (см. рис. 5). Такие сигналы также обусловлены электронами проводимости наночастиц серебра [35–38], которые представляют собой уже более крупные агломерированные микрокристаллиты. Для оценки размера частиц использовалась известная теория Кавабата [39], которая определяет зависимость ширины резонансной линии электронов проводимости от геометрических параметров частиц металла. Таким

образом, установлено, что диаметр  $d$  стабилизированных наночастиц серебра 5–6 нм, что согласуется со средними значениями по данным РФА.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ПАН способен эффективно стабилизировать наночастицы серебра довольно узкой дисперсии со средним размером 5–8 нм. В ходе синтеза различаются две основные фазы –

восстановление ионов серебра на ранней стадии и далее возникновение нанофазы и агломерации наночастиц. Полученные наноконкомпозиты парамагнитны и обладают спиновой концентрацией  $N$  порядка  $10^{17}$ – $10^{18}$  спин/г, а рассчитанные из спектральных характеристик средние размеры частиц 5–6 нм. Таким образом, координированные ионы серебра формируются в виде ЭПР-активных наночастиц в процессе восстановления. Как отмечалось выше, сам ПАН способен претерпевать некоторые изменения при температурной обработке и давать вклад в общий магнетизм наноконкомпозита. Волокна ПАН, обогащенные наночастицами серебра, обладают уникальными оптическими и каталитическими свойствами, используются в создании функциональных материалов нового поколения для микро- и наноэлектроники, находят применение в аэрокосмической и фармацевтической промышленности.

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehner R., Wang X., Marsch S., Hunziker P.* // *Nanomedicine: NBM.* 2013. V. 9. P. 742.
2. *Khutsishvili S.S., Lesnichaya M.V., Vakul'skaya T.I., Dolmaa G., Aleksandrova G.P., Rakevich A.L., Sukhov B.G.* // *Spectrosc. Lett.* 2018. V. 51. P. 169.
3. *Suresh S.* // *Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 3. P. 62.
4. *Zhu Y., Stubbs L.P., Ho F., Liu R., Ship C.P., Maguire J.A., Hosmane N.S.* // *Chem. Cat. Chem.* 2010. V. 2. P. 365.
5. *Chaturvedia S., Davea P.N., Shah N.K.* // *J. Saudi Chem. Soc.* 2012. V. 16. P. 307.
6. *Landau U., Anselm K.* *Bactericidal and Oligodynamic Action of Silver and Copper in Hygien, Medicine and Water Treatment.* Stevenage: Finishing Publ. Ltd, 2007.
7. *Rozenberg B.A., Tenne R.* // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 40.
8. *Kausar A.* // *J. Plast. Film Sheeting.* 2019. V. 35. P. 295.
9. *Yusupov K., Khovaylo V., Muratov D., Kozhitov L., Arkhipov D., Pryadun V., Vasiliev A.* // *J. Electron. Mater.* 2016. V. 45. P. 3440.
10. *Kumar S.K., Jouault N., Benicewicz B., Neely T.* // *Macromolecules.* 2013. V. 46. P. 3199.
11. *Folarin O.M., Sadiku E.R., Maity A.* // *Int. J. Phys. Sci.* 2011. V. 6. P. 4869.
12. *Liao G., Fang J., Li Q., Li S., Xu Z., Fang B.* // *Nanoscale.* 2019. V. 11. P. 7062.
13. *Selvam A.K., Nallathambi G.* // *Fibers Polym.* 2015. V. 16. P. 1327.
14. *Gubin S.P., Koksharov Y.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Y.* // *Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. P. 489.
15. *Liu Y., Jiang G., Li L., Chen H., Huang Q., Jiang T., Du X.* // *MRS Communications.* 2015. V. 6. P. 31.
16. *Karbownik I., Rybicki T., Karpińska A.A., Teterycz H.* // *Mater. Sci. Pol.* 2016. V. 34. P. 564.
17. *Rujitanaroj P.-O., Pimpha N., Supaphol P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 116. P. 1967.
18. *Organikum / Eds. by H.G.O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewald, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Scholberg, K. Schwellick, E. Seiler, G. Zeppenfeld.* Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1986.
19. *Poole C.P.* *Electron Spin Resonance: a Comprehensive Treatise on Experimental Techniques.* Dover: Dover Publ., 1997.
20. *Barret C.A., Massalsky T.B.* *Structure of Metals.* New York: McGraw-Hill, 1966.
21. *Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F.* // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 19338.
22. *Ali M., Shames A.I., Gangopadhyay S., Saha B., Meyerstein D.* // *Transition Metal. Chem.* 2004. V. 29. P. 463.
23. *McMilan J.A., Smaler B.* // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 35. P. 1698.
24. *Tikhonov N.I., Khutsishvili S.S., Larina L.I., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F., Vashchenko A.V., Vakul'skaya T.I.* // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1180. P. 272.
25. *Po H.N.* // *Coord. Chem. Rev.* 1976. V. 20. P. 171.
26. *Murtha O.P., Walton R.A.* // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. P. 1278.
27. *Liu W., Wang M., Xing Z., Wu G.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2012. V. 81. P. 835.
28. *Xue H., Bhowmik P., Schlick S.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. P. 3340.
29. *Moon H.R., Kim J.H., Suh M.P.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 1261.
30. *Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G.* // *J. Cluster Sci.* 2017. V. 28. P. 3067.
31. *Timoshenko V.A., Shabatina T.I., Morozov Yu.N., Sergeev G.B.* // *J. Struct. Chem.* 2006. V. 47. P. 145.
32. *Michalik J., Yamada H., Brown D.R., Kevan L.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 4213.
33. *Eichelbaum M., Rademann K., Hoell A., Tatchev D.M., Weigel W., Stoser R., Pacchioni G.* // *Nanotechnology.* 2008. V. 19. P. 135701.
34. *Varshavskii V.Ya.* // *Fibre Chem.* 1993. V. 25. P. 442.
35. *Blatter F., Blazey K.W.* // *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters.* 1991. V. 18. P. 427.
36. *Ganenko T.V., Tantsyrev A.P., Sapozhnikov A.N., Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Fadeeva T.V., Sukhov B.G., Trofimov B.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. P. 477.
37. *Qu Z., Roduner E.* // *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 2009. V. 4. P. 602.
38. *Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Aleksandrova G.P., Gasilova E.R., Vakul'skaya T.I., Khutsishvili S.S., Sapozhnikov A.N., Klimenkov I.V., Trofimov B.A.* // *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 175. P. 18.
39. *Kawabata A.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1970. V. 29. P. 902.