

УДК 541.64:547.551

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-2-[(2E)-1-МЕТИЛ-2-БУТЕН-1-ИЛ]АНИЛИНА

© 2021 г. А. Н. Андриянова^{a,b,*}, Д. Э. Грибко^a, И. Н. Муллагалиев^a,
Р. Б. Салихов^a, А. Г. Мустафин^{a,b}

^a Башкирский государственный университет
450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Россия

^b Уфимский Институт химии УФИЦ Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71, Россия

*e-mail: an.chem17@gmail.com

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.

После доработки 28.11.2020 г.

Принята к публикации 11.12.2020 г.

Синтезирован новый полимер – поли-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин с использованием допирующих и окисляющих агентов. Рассмотрено влияние условия его получения на физико-химические свойства материалов. Исследованы морфология полимеров с помощью сканирующей электронной микроскопии, растворимость, ИК- и УФ-спектральные характеристики, также обнаружены фотолюминесцентные свойства. Установлена зависимость свойств полимера от природы допирующего агента. Показано, что применение $FeCl_3$ как окислителя позволяет получить материал в допированном виде и с наибольшей интенсивностью люминесценции. Синтезированные полимеры были изучены в качестве активного материала в датчиках влажности.

DOI: 10.31857/S2308113921020030

ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых функциональных электропроводящих полимеров привлекателен в научном и прикладном отношении из-за широкого применения их в качестве химических датчиков, топливных элементов, материалов для экранирования электромагнитного излучения, антикоррозионных покрытий [1–3]. Среди известных проводящих высокомолекулярных соединений полианилин (ПАНИ) выделяется своей высокой электропроводностью, отличной устойчивостью к окружающей среде и низкой стоимостью синтеза, что делает его перспективным объектом потенциального использования в электрохромных устройствах и светоизлучающих диодах [4, 5]. Как правило, ПАНИ получают путем окислительной полимеризации анилина под действием различных окислителей в присутствии неорганической или органической кислоты в качестве допирующего агента [6]. Однако ПАНИ отличает крайне низкая растворимость в большинстве органических растворителей, что существенно осложняет его применение. Для решения этой проблемы существует несколько подходов: во-первых, допирование ПАНИ неорганическими или органическими кислотами [7], во-вторых, полимеризация замещенных производных анилина [8], в-тре-

тых, полимераналогичные преобразования [9] и, в-четвертых, сополимеризация анилина с соответствующими замещенными анилинами [10, 11]. Следует отметить, что производные ПАНИ с заданными характеристиками могут быть получены только путем тщательного подбора подходящих мономеров, окислителей, допирующего агента и условий проведения синтеза. В частности, морфология выделенного полимера, тесно связанная с его электропроводностью, контролируется синтезом, обработкой полимера, концентрацией и природой допирующего агента [12, 13]. Изменение условий кардинальным образом меняет физико-химические свойства образующегося полимера.

Использование замещенных мономеров анилина с последующим преобразованием их в высокомолекулярное соединение повышает растворимость полимера. Известно, что замещенные ПАНИ с алкильными, алкоксильными, полярными группами проявляют улучшенную растворимость [10, 11]. Важно, что наличие заместителя в ароматическом кольце полимера, содержащего двойную связь, позволяет в дальнейшем провести ряд модификаций, таких как полимераналогичные преобразования с формированием новых функцио-

Таблица 1. Условия синтеза образцов

Образец, №	Кислота (0.2 моль/л)	Окислитель (7.75 ммоль)	Выход, %
1	HCl	FeCl ₃	21
2	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	62
3	H ₂ SO ₄	FeCl ₃	29
4	HNO ₃	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	74
5	HNO ₃	FeCl ₃	42
6	HClO ₄	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	53
7	HClO ₄	FeCl ₃	55
8	HCl	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	72

нальных групп, вступая для этого в реакцию внутримолекулярной циклизации [14].

Целью настоящей работы является синтез нового полимера — поли-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина с применением разных допирующих и окисляющих агентов, а также исследование влияния условия получения на физико-химические свойства полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер 2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин получали согласно ранее описанной методике, его ЯМР-спектры идентичны представленным ранее [10, 11].

Все полимерные образцы синтезировали по следующей методике. К раствору 1 г (6.2 ммоль) 2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина в 50 мл 0.2 моль/л водного раствора кислоты медленно добавляли раствор окислителя в 50 мл 0.2 моль/л кислоты (табл. 1) при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Мольное соотношение мономер: окислитель для всех образцов составляло 1.0 : 1.25. Полимеризацию вели в течение 24 ч также при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Для удаления побочных продуктов, таких как сульфат аммония, серная кислота, полимер многократно промывали дистиллиро-

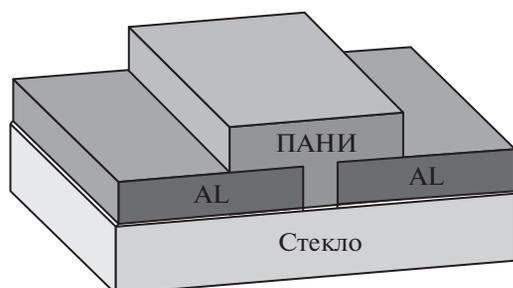


Рис. 1. Схема резистивного датчика.

ванной водой и спиртом. Затем, отфильтрованный полимерный порошок сушили при 40°C в течение 3 ч. Спектральные характеристики соответствовали описанным ранее [10, 12].

ИК-спектры в виде таблеток с KBr записывали на приборе “IR-Prestige-21 Shimadzu”. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре “2600 Shimadzu” в растворе ДМСО, N-метилпирролидона, СНCl₃ при 25°C в диапазоне длины волн от 190 до 900 нм, в кварцевой кювете толщиной 1 см. Флуоресцентный спектральный анализ осуществляли на спектрофлуориметре “RF-5301 PC Shimadzu” в растворе ДМСО при комнатной температуре. Квантовый выход рассчитывали по формуле:

$$\Phi_f = \Phi_{ref} \frac{A_{ref} D_f}{A_f D_{ref}},$$

где Φ_{ref} — относительный квантовый выход антрацена в растворе ацетонитрила (0.27) [20]; A_{ref} , A_f — оптическая плотность антрацена и исследуемого образца соответственно; D_{ref} , D_f — измеренная интегральная интенсивность флуоресценции.

Микроструктуру наночастиц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения “Tescan Mira 3 LMH” (СЭМ) при ускоряющем напряжении 10 кВ и вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. Термогравиметрический анализ выполняли на приборе “Netzsch STA 449 F3 Jupiter” в атмосфере азота (250 мл мин⁻¹). Чувствительность прибора составляла 0.001 мг. Образец массой 10 мг нагревали в диапазоне от 25 до 900°C при скорости нагревания 5 град/мин⁻¹.

В резистивных датчиках (рис. 1) в качестве подложки использовали стекло. Так, на стеклянную пластину сверху наносили алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере на установке “ВУП-5” толщиной ~ 400 нм, зазор создавали с помощью теневой маски. В область зазора между электродами в 200 мкм наносили пленку производных ПАНИ методом центрифугирования из раствора ДМФА (0.1 г/мл). Полученный слой подвергали термическому отжигу для удаления остатков растворителя путем нагревания до 110°C в течение 20–25 мин.

В экспериментах для измерений использовали блоки питания “Mastech” и “DC Power Supply NY3005D-2”, вольтметр универсальный “B7-21”, цифровой термометр гигрометр “RST Q317” для измерения температуры, амперметр служил мультиметр “APPA107N”, толщину тонких полимерных пленок контролировали путем анализа АСМ-изображений, представленных с помощью “Наноскан 3D”.

Градуировку датчиков относительной влажности воздуха осуществляли электронным гигрометром (1) в специальной камере (рис. 2) с кон-

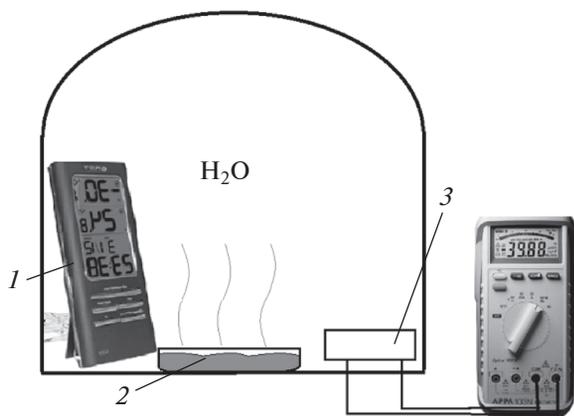


Рис. 2. Градуировка датчика влажности: 1 – электронный гигрометр, 2 – емкость с водой, 3 – полимерный пленочный датчик влажности и мультиметр для измерения емкости.

тролируемой влажностью. В камеру помещали сосуд с водой (2), после чего при определенных значениях влажности снимали значения выходного сигнала. Скорость роста влажности составляла $\sim 0.1\%$ в минуту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия полученных производных ПАНИ

ИК-спектры синтезированных образцов представлены на рис. 3. Во всех спектрах наблюдается поглощение при $3359\text{--}3364\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о наличии в полимерах связи N–H. Пик поглощения в области 2925 см^{-1} связан с колебаниями связей C–H ароматического кольца. Пикам при 2885 см^{-1} свойственна связь C–H в алифатическом заместителе. Основные пики, присущие полимерной структуре производных ПАНИ, находятся при 1490 и 1651 см^{-1} и относятся к колебаниям бензоидного и хиноидного фрагментов соответственно. Максимум при 1370 см^{-1} характерен для связи C–N. Наличие пика при 1118 см^{-1} свидетельствует о допированном состоянии полимера ($=\text{N}^+/-\text{N}^{++-}$) [15]. На спектре образца 2 наблюдается пик при 1201 см^{-1} , относящийся к колебаниям C–N⁺ вторичного ароматического амина в полимере. Поглощение при $798\text{--}800\text{ см}^{-1}$ обусловлено деформационными колебаниями C–H в плоскости 1,2,4-положения фенольного кольца основной цепи [15].

УФ-спектроскопия производных ПАНИ

На рис. 4 продемонстрированы УФ-спектры полученных образцов 1–8¹. Известно, что для не-

¹ Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

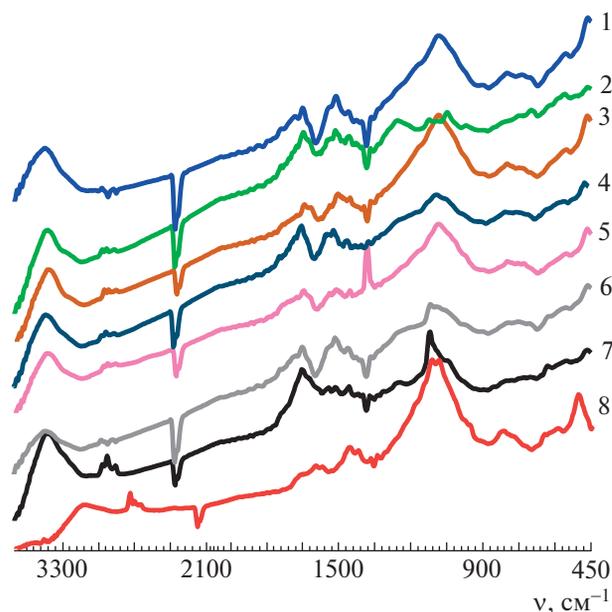


Рис. 3. ИК-спектры синтезированных образцов 1–8. Здесь и на рис. 4–8 номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 1.

замещенного ПАНИ характерны несколько полос поглощения при 320 и 610 нм [16]. Максимумы поглощения соответствуют электронным $\pi\text{--}\pi^*$ - и $n\text{--}\pi^*$ -переходам в полимерной структуре при 320 нм (между соседними ароматическими кольцами – $\pi\text{--}\pi^*$) и при 610 нм (в хиноидном фрагменте полимера – $n\text{--}\pi^*$). Присутствие заместителей в полимерной цепи производных ПАНИ приводит к двум эффектам: стерическому и электронному в зависимости от природы функциональной группы.

Рассматриваемые в настоящем исследовании образцы производного ПАНИ содержат в орто-положении алкенильный радикал. Благодаря большому объему, данный заместитель способствует увеличению торсионного угла между соседними ароматическими кольцами. Данный эффект сопровождается гипсохромным сдвигом в спектрах поглощения (рис. 4) относительно известного спектра незамещенного ПАНИ [15].

Спектры образцов содержат полосу поглощения в области $285\text{--}298\text{ нм}$. Величина гипсохромного сдвига для всех образцов составляет $20\text{--}30\text{ нм}$. Как можно заметить на рис. 4, для всех образцов наблюдается небольшой максимум в области 470 нм , наиболее интенсивный в CHCl_3 . Данный максимум соответствует допированному состоянию полимера, т.е. форме эмеральдиновой соли. Также в спектрах присутствует пик в области $620\text{--}630\text{ нм}$ (N-метилпирролидон) и 670 нм (CHCl_3), характеризующий $n\text{--}\pi^*$ электронный переход в хиноидном фрагменте.

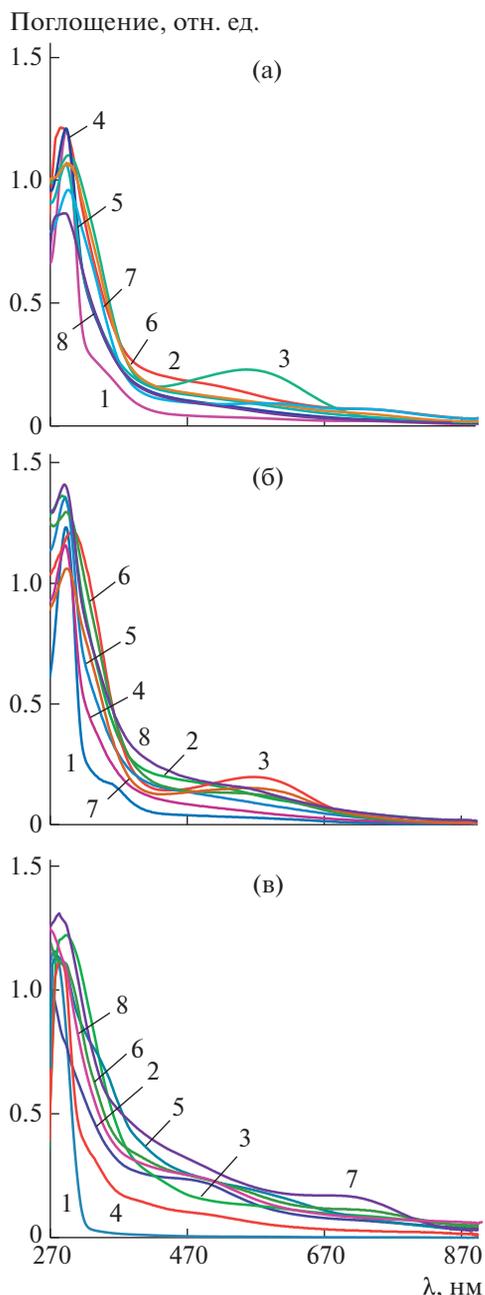


Рис. 4. УФ-спектры синтезированных полимеров 1–8 (10^{-2} г/л) в растворе ДМСО (а), N-метилпирролидон (б) и CHCl_3 (в).

Варьирование условий синтеза не оказало существенного влияния на положения максимумов поглощения. Следует отметить, что интенсивность полос поглощения меняется в зависимости от используемых условий синтеза. Максимум, соответствующий допированному состоянию при 470 нм (рис. 4в), наиболее интенсивен для образца, синтезированного в HNO_3 с использованием в качестве окислителя FeCl_3 (образец 5). Положительное влияние этого окислителя на спектраль-

ные характеристики полимеров отмечены и для других образцов.

Таким образом, исследование спектров поглощения полимеров показало, что важные полосы поглощения наиболее отчетливо наблюдаются в растворе CHCl_3 . Сравнительный анализ полимеров позволяет сделать вывод, что применение в качестве окислителя FeCl_3 приводит к получению материала в допированном виде и с наибольшей концентрацией хиноидных фрагментов.

Фотолюминесценция исследуемых образцов

Спектры фотолюминесценции исследуемых образцов в растворе ДМСО представлены на рис. 5. Ранее уже упоминалось о флуоресцентных свойствах ПАНИ и его производных [17–19]. Изучение люминесцентных свойств образцов показало, что интенсивность свечения изменяется в зависимости от условий синтеза, что также прежде было установлено для поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] [18]. Для образца 1 была найдена линейная зависимость интенсивности фотолюминесценции от концентрации образца, указывающая на то, что люминесцентное излучение обусловлено полимером. Варьирование условий синтеза показало, что использование FeCl_3 как окислителя приводит к бóльшей интенсивности люминесценции, а максимальное значение наблюдается для образца, полученного в HNO_3 . Отличительной чертой производных ПАНИ можно назвать увеличение интенсивности фотолюминесценции с ростом объема заместителя и со снижением степени допирования, что было продемонстрировано в работе [19] на примере нескольких соединений – ПАНИ, поли-*o*-толуидин, поли-*o*-анизидин.

Квантовый выход исследуемых образцов был рассчитан относительно антрацена [20]. Наибольший квантовый выход отмечен для образцов 5, 6, 8 (табл. 2). Это показывает, что синтезированные полимеры являются хорошими излучателями света. Таким образом, введение объемного заместителя в ароматическое кольцо полимерной цепи и варьирование условий синтеза производного ПАНИ приводит к увеличению интенсивности и квантового выхода люминесценции, что позволяет получить материалы с практически важными свойствами.

Термогравиметрические исследования производных ПАНИ

Исследование термической стабильности было выполнено для образца 8 при скорости нагревания 5 град/мин^{-1} (рис. 6). Установлено, что деградация полимера протекает в несколько этапов: на первой стадии $\sim 20^\circ\text{C}$ происходит потеря

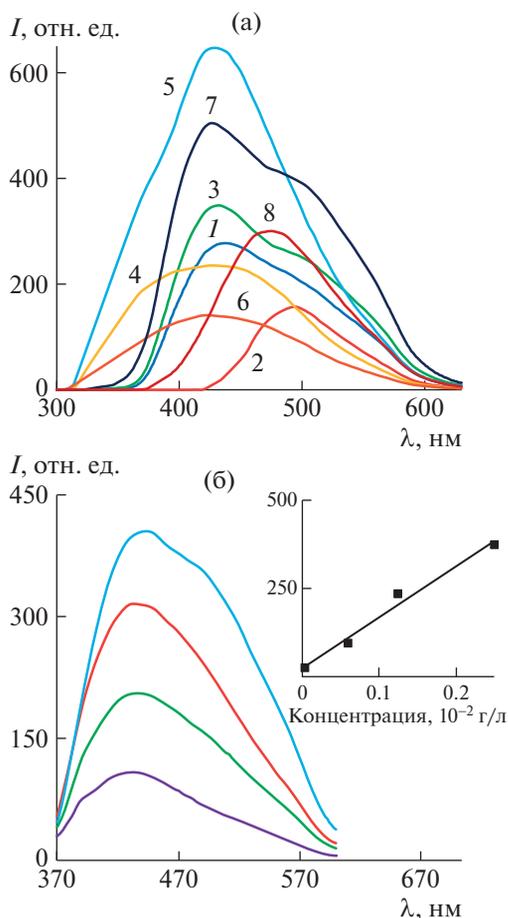


Рис. 5. а – Спектры люминесценции синтезированных полимеров 1–8 в растворе ДМСО (10^{-2} г/л); б – зависимость интенсивности люминесценции от концентрации 1.25×10^{-3} – 10^{-2} г/л образца 1, на вставке – линейная корреляция интенсивности люминесценции от концентрации полимера.

влаги, растворителя и допирующего агента, на втором этапе $\sim 210^\circ\text{C}$ имеет место разрыв связи С–С между основной полимерной цепью и заместителем, а на третьем этапе $\sim 400^\circ\text{C}$ – собственно деструкция основной полимерной цепи [10, 12, 13].

Морфология синтезированных производных ПАНИ

Характеристики производных ПАНИ, такие как морфология и электропроводность, зависят от условий синтеза [1, 2, 10, 21]. Эта особенность позволяет путем варьирования параметров синтеза получать перспективные полимеры для различных областей техники.

Изучение микроструктуры наночастиц проводилось с помощью высокоразрешающего растрового электронного микроскопа (рис. 7). Морфология полученных образцов значительно отличается от структуры ПАНИ [21]. ПАНИ в классическом представлении обладает фибрил-

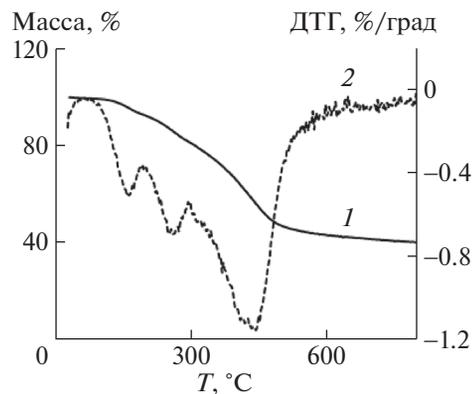


Рис. 6. Кривые ТГА (1) и ДТГ (2) исследуемого образца 8.

лярной структурой, подобно сети. Для производных ПАНИ с алкильными заместителями характерно образование глобулярной надмолекулярной структуры с четко разделенными друг от друга сферами [10, 21]. Исследуемые образцы 1–8 в процессе синтеза сформировали неоднородную иерархическую надмолекулярную структуру. Такое отличие от ПАНИ, вероятно, обусловлено присутствием заместителя в ароматическом кольце полимерной цепи и варьированием условий синтеза.

Использование HClO_4 и HNO_3 способствует формированию наиболее мелкодисперсной структуры, в то время как использование H_2SO_4 и HCl укрупняет образованные агломераты. Таким образом, надмолекулярная структура производных ПАНИ значительным образом зависит от природы заместителя и допирующего агента.

Растворимость синтезированных производных ПАНИ

Известно, что главным недостатком ПАНИ является его плохая растворимость в распространенных органических растворителях [2, 10, 11]. Однако введение заместителя в ароматическое кольцо полимера привело к значительному возрастанию его растворимости в ДМСО, N-метилпирролидоне и CHCl_3 . Ранее уже сообщалось о высокой растворимости поли-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин [10]. Таким образом, можно сделать вывод, что введение функциональной группы в ароматическое кольцо полимера положительно влияет на растворимость. Это обусловлено стерическим эффектом алкильного заместителя, что приводит к увеличению гибкости полимера и, как следствие, росту растворимости. Стоит отметить, что природа допирующего агента и окислителя не оказала существенного влияния на растворимость синтезированных образцов.

Таблица 2. Люминесцентные и оптические свойства полимеров

Образец, №	Поглощение λ_1 , нм	λ_{Ex} , нм	λ_{Em} , нм	Квантовый выход
1	289	350	440	0.25
2	288	430	491	0.23
3	301	340	431	0.22
4	287	320	421	0.15
5	290	320	433	0.50
6	288	300	349	0.06
7	289	330	431	0.37
8	285	380	472	0.50

Примечание. λ_{Ex} – длина волны возбуждения, λ_{Em} – длина волны люминесценции.

Сенсорные свойства производных ПАНИ

На рис. 8 представлены зависимости проводимости σ от влажности для резистивных датчиков на основе тонких пленок производных ПАНИ.

Сильнее всего (до 120 нСм) меняется проводимость в образце полимера, допированного HNO_3 в присутствии окислителя $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Гораздо меньшую проводимость имеет образец, синтезированный в серной кислоте с участием хлорида железа(III). Чуть ниже (35 нСм) проводимость образцов в HCl (окислитель $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) и HClO_4 (окислитель FeCl_3). Растет проводимость от 0.2 до 25 полученных образцов в H_2SO_4 и HClO_4 (окислитель $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Самую низкую проводимость

имеет образец, допированный в азотной кислоте с участием хлорида железа(III).

Предполагается, что рост электропроводности полимерных пленок может быть связан с образованием комплекса с переносом заряда при участии фрагментов полимерной цепи и ионов водорода или гидроксильной группы [22]. Таким эффектом можно воспользоваться при создании химических сенсоров, например датчиков влажности.

Следовательно, синтезированные производные ПАНИ могут применяться в качестве активного материала в резистивных датчиках влажности, в которых чувствительность можно регулировать путем выбора подходящего допирующего агента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования демонстрируют значительное влияние условий синтеза на оптические и морфологические свойства исследуемых полимеров. Сравнительный анализ полимеров показал, что применение в качестве окислителя FeCl_3 позволяет получить материал в допированном виде и с наибольшей концентрацией хиноидных фрагментов. Также использование FeCl_3 в синтезе полимеров способствует увеличению квантового выхода люминесценции, а максимальное значение наблюдается для образца, полученного в HNO_3 . В процессе изучения надмолекулярной структуры полимеров установлено, что синтез в HClO_4 и HNO_3 способствует форми-

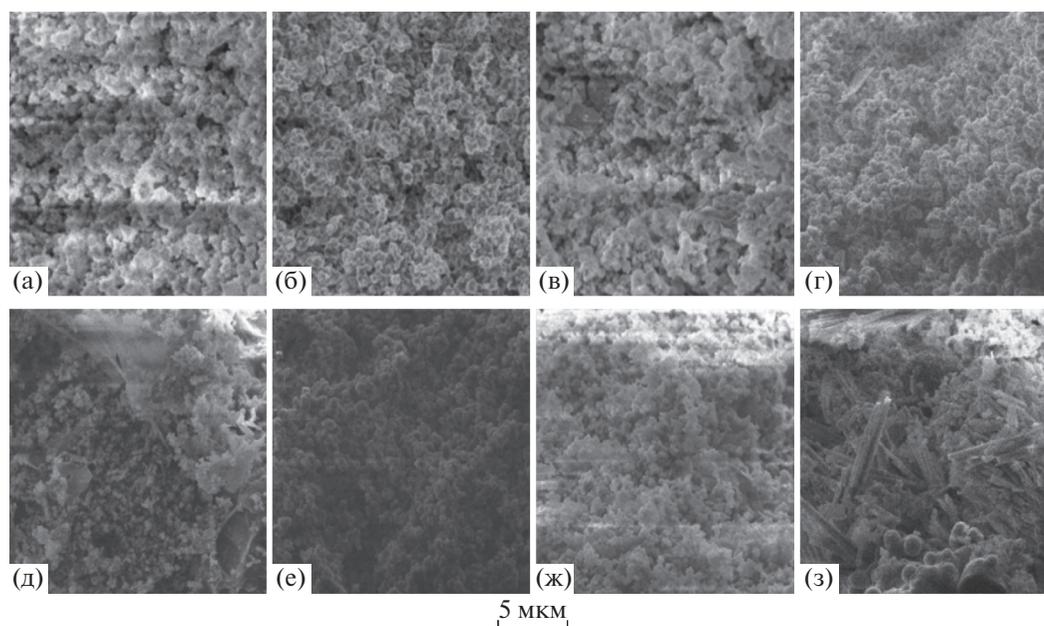


Рис. 7. СЭМ-изображения полученных производных ПАНИ образцов 1–8 (а–з соответственно).

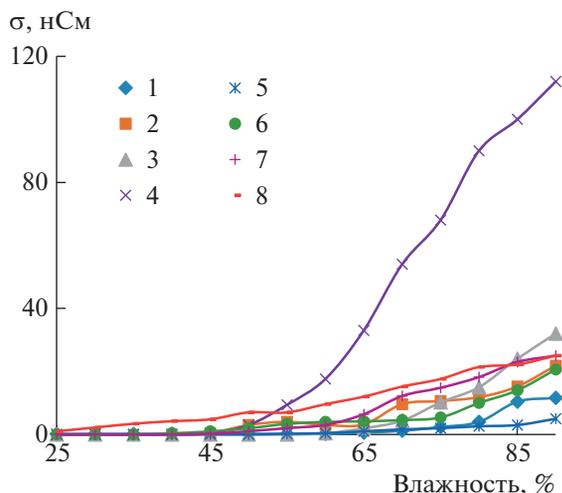


Рис. 8. Зависимость проводимости пленок образцов 1–8 от относительной влажности воздуха.

рованию наиболее мелкодисперсной структуры, в то время как полимеризация в H_2SO_4 и HCl укрупняет образованные агломераты. Исследование полимеров в датчиках влажности на основе тонкопленочных резистивных структур показало, что чувствительность производных ПАНИ можно регулировать путем выбора подходящего допирующего агента.

Таким образом, изученные физико-химические свойства представленного в настоящей работе ряда полимеров в значительной мере зависят от природы допирующего агента и могут контролироваться путем точного подбора противоиона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта (код проекта 19-33-90147\19), а также по теме Госзадания АААА-А19-119020890014-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Inzelt G.* // *Conducting Polymers: a New Era in Electrochemistry*. New York: Springer Science & Business Media, 2012.
- Long Y.Z., Li M.M., Gu C.G., Wan M.X., Duvail J.L., Liu Z.W., Fan Z.Y.* // *Prog. Polym. Sci.* 2011. V. 36. P. 1415.
- Salikhov R.B., Biglova Y.N., Yumaguzin Y.M., Salikhov T.R., Miftakhov M.S., Mustafin A.G.* // *Technical Phys. Lett.* 2013. V. 39. № 10. P. 854.
- Ciric-Marjanovic G.* // *Synth. Met.* 2013. V. 177. P. 1.
- Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H.* // *Prog. Polym. Sci.* 2009. V. 34. P. 783.
- Genies E.M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintavis C.* // *Synthetic Metals*. 1990. V. 36. № 2. P. 139.
- Shakoor A., Rizvi T.Z., Sulaiman M., Nasir M., Ishtiaq M.* // *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 2010. V. 21. P. 603.
- Ortega E., Armijo F., Jessop I., Del Valle M.A., Díaz F.R.* // *J. Chil. Chem. Soc.* 2013. V. 58. № 4. P. 1959.
- Barbero C., Salavagione H.J., Acevedo D.F., Grumelli D.E., Garay F., Planes G.A., Miras M.C.* // *Electrochim. Acta.* 2004. V. 49. № 22–23. P. 3671.
- Andriianova A.N., Shigapova A.R., Biglova Y.N., Salikhov R., Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G.* // *Chin. J. Polym. Sci.* 2019. V. 37. P. 774.
- Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М.* Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2014.
- Biglova Yu., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Salikhov T., Safargalin I., Mustafin A.* // *Phys. Solid State.* 2017. V. 59. P. 1228.
- Andriianova A.N., Biglova Yu.N., Mustafin A.G.* // *RSC Advances*. 2020. V. 10. P. 7468.
- Mustafin A.G., Latypova L.R., Andriianova A.N., Salikhov Sh.M., Sattarova A.F., Mullagaliev I.N., Salikhov R.B., Abdrakhmanov I.B.* // *Macromolecules*. 2020 (in print).
- Quillard S., Louarn G., Buisson J.P., Boyer M., Lapkowski M., Pron A.* // *Synth. Met.* 1997. V. 84. P. 805.
- Wang P., Tan K.L., Zhang F., Kang E.T., Neoh K.G.* // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 581.
- Andriianova A.N., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B.* // *Chem. Select*. 2019. V. 4. P. 11307.
- Latypova L.R., Andriianova A.N., Salikhov S.M., Mullagaliev I.N., Salikhov R.B., Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G.* // *Polym. Int.* 2020. V. 69. P. 804.
- Петров И.С., Андриянова А.Н., Садыков Т.Т., Мустафин А.Г.* // *Вестн. Башкирского ун-та* 2020. № 2. С. 272.
- Zimmermann C., Mohrb M., Zipse H., Eichberger R., Schnabela W.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 1999. V. 125. P. 47.
- Tran H.D., D'Arcy J.M., Wang Y., Beltramo P.J., Strong V.A., Kaner R.B.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 11. P. 3534.
- Salikhov R.B., Lachinov A.N., Rakhmeev R.G., Gadiev R.M., Yusupov A.R., Salazkin S.N.* // *Measurement Techniques*. 2009. V. 52. № 4. P. 427.