

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 53.096 + 541.64 + 544.77 + 537.226.1

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКВОЗНОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ TiO_2 /ЭПОКСИДНЫЙ ПОЛИМЕР

© 2023 г. Е. В. Рабенюк^{a,*}, Г. Ф. Новиков^a, Л. М. Богданова^a,
Ю. С. Букичев^{a,b}, Г. И. Джардималиева^{a,b}

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

^bМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*e-mail: jane.rabenok@gmail.com

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Исследовано влияние наночастиц TiO_2 на температурную зависимость сквозной проводимости эпоксидных полимеров. Величина сквозной проводимости определена на основании анализа частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^{-2} – 10^5 Гц. На температурной зависимости сквозной проводимости обнаружены две характерные области: выше температуры стеклования (T_g) – зависимость Фогеля–Фулчера–Таммана, а ниже T_g – аррениусовская, по-видимому, обусловленная изменением механизма проводимости после “замораживания” ионной подвижности при температурах $< T_g$. Установлено, что рассчитанная энергия активации аррениусовского процесса изменяется с ростом концентрации наночастиц TiO_2 .

Ключевые слова: эпоксидный наноккомпозит, наночастицы TiO_2 , сквозная проводимость, широкополосная диэлектрическая спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453723010260, EDN: BCXHDO

Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью представляют значительный интерес для применения в современной электронике и электроэнергетических системах, таких как конденсаторы, приводы, устройства накопления энергии и др. [1–3]. В диэлектрических материалах в качестве наполнителей обычно используются сегнетоэлектрические керамические частицы благодаря их высокой диэлектрической проницаемости [4–9]. Однако, часто у таких материалов наблюдается снижение эффективности накопления энергии из-за большой остаточной поляризации. Кроме того, огромный контраст диэлектрических проницаемостей между наполнителем и матрицей может вызвать неоднородность электрических полей и ухудшение объемных диэлектрических свойств. В последние годы уделяется значительное внимание несегнетоэлектрическим наполнителям с умеренной диэлектрической проницаемостью, таким как TiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 [10, 11].

Диоксид титана (IV) (TiO_2) – один из наиболее широко используемых оксидов в электронике [12, 13], значительный научный и технологический интерес к которому обусловлен его стабильностью, оптическими и электронными свойства-

ми [14, 15], а также относительно низкой стоимостью. Это – полупроводник с широкой запрещенной зоной в 3.0–3.2 эВ в зависимости от кристаллической фазы TiO_2 , (3.2–3.5 эВ для наночастиц TiO_2 (n- TiO_2)), что обеспечивает фотокаталитическую активность в ультрафиолетовой области электромагнитного спектра при $\lambda < 390$ нм. По своим диэлектрическим характеристикам данный полупроводник – анизотропный материал со значениями диэлектрической проницаемости, существенно различающимися в различных направлениях [16].

В последние годы значительное внимание уделяется созданию новых функциональных материалов за счет включения наночастиц в полимерные матрицы для улучшения их диэлектрических свойств, что имеет важное значение для использования таких материалов в электротехнике и электронике. Полимерные наноккомпозитные материалы с неорганическими нанонаполнителями, объединяя свойства своих составляющих, могут одновременно демонстрировать высокую диэлектрическую проницаемость и улучшение таких характеристик, как высокая прочность на пробой, обусловленная органическим компонентом, и высокая плотность энергии, низкие ди-

электрические потери, а также вязкоупругие свойства, возможность регулирования физико-механических свойств и др. Так, диэлектрическая проницаемость нанокомпозита TiO_2 /поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилен) увеличивается на 200% по сравнению с полимерной матрицей при содержании наполнителя 20 об. % и сохранении достаточно низких диэлектрических потерь (0.043 при 1 кГц) [17], а комбинирование TiO_2 с цирконат титаном свинца в PVDF-матрице позволяет достичь наибольшей плотности энергии разряда (12.4 Дж/см^3) в нанокомпозитах рассматриваемого типа в сочетании с высокой циклической стабильностью [18]. Значительное внимание уделяется изучению влияния размера, формы и концентрации наполнителей на диэлектрические свойства полимерных нанокомпозитов [19, 20]. Морфология наполнителей также играет важную роль в диэлектрических свойствах полимерных композитов [21–23]. Показано, что полипропиленовые композиты, содержащие стержнеобразные n-TiO_2 , обладают значительно большей диэлектрической проницаемостью, чем соответствующие композиты со сферическими n-TiO_2 [24]. Синергетический эффект влияния наночастиц алмаза и диоксида титана на диэлектрические и механические свойства эпоксидного нанокомпозита продемонстрирован в работе [25]. Отмечено, что присутствие частиц наноалмаза приводит к более равномерному распределению n-TiO_2 в эпоксидной матрице. Процесс полимеризации *in situ* оказывает аналогичный эффект в ходе получения нанокомпозита TiO_2 /полиимид (ПИ), и нанокомпозитные пленки TiO_2 /ПИ демонстрируют хорошие диэлектрические свойства и стойкость к коронному разряду [26]. Явления электрической релаксации в нанокомпозитах тесно связаны с вопросами молекулярной подвижности, поляризации и механизма проводимости материалов [27, 28]. Несмотря на то, что к настоящему времени выполнено много работ, все еще необходимы более детальные исследования и понимание электрического поведения нанокомпозитных материалов. Цель настоящей работы — получение поликонденсационных эпоксидных нанокомпозитов на основе n-TiO_2 и изучение влияния наночастиц на температурные зависимости сквозной проводимости эпоксидных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпоксидиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, Россия), содержит 22.6 мас. % эпоксидных групп, что соответствует молекулярной массе 385. В качестве отвердителя ЭД-20 использовали 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) (Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки ($M_m = 198 \text{ г/моль}$),

степень чистоты 97%. H-TiO_2 (анатаз — 75%, рутил — 25%, $d_{\text{ср}} = 46 \text{ нм}$) получены плазмохимическим методом в ИПХФ РАН [29].

Эпоксидные нанокомпозиты (ЭП) на основе эпоксидной смолы ЭД-20, ДДМ в качестве отвердителя и n-TiO_2 (в концентрациях 0.2–5 мас. %) синтезировали в виде пленок по ранее описанной методике [30]. H-TiO_2 добавляли к смеси ЭД-20 и ДДМ при эквивалентном соотношении эпоксидных и аминных групп с учетом степени чистоты ДДМ и диспергировали в ультразвуковой ванне Sonorex Digital 10p мощностью 35 кГц в течение 20 мин. Смесь заливали между стеклами, предварительно обработанными раствором диметилдихлорсилана в толуоле в качестве антиадгезива, и помещали в специальных металлических формах в терморегулируемый шкаф для отверждения по ступенчатому температурному режиму: $90^\circ\text{C} - 3 \text{ ч}$ и $160^\circ\text{C} - 3 \text{ ч}$. Режим отверждения, выбранный на основании калориметрических данных, обеспечивает полноту отверждения 95–97%. Толщина пленок составляла 80–100 мкм.

Фазовый состав полученных нанокомпозитов TiO_2 /ЭП изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра “ДРОН-УМ-2”.

Для анализа микроструктуры использовали снимки, сделанные на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 с напылением пленок углеродом.

Термостабильность полученных нанокомпозитов TiO_2 /ЭП определяли на измерительном комплексе с функцией дифференциальной сканирующей калориметрии Mettler Toledo Star System при скорости нагрева 10 К/мин .

Диэлектрические измерения проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии (УНУ “Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света”) в диапазонах частот $f = 10^{-2} - 10^5 \text{ Гц}$ и температур от -140 до 220°C . Температуру образца во время измерений контролировали с точностью 0.1°C . Измерительная ячейка состояла из двух электродов из нержавеющей стали. Диаметр электродов 10 мм. В экспериментах использовали напряжение между электродами 1 В. Для разделения вкладов сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации использовали математический фиттинг зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (ϵ' — действительная часть, ϵ'' — мнимая часть) от частоты электрического поля, с использованием суммы

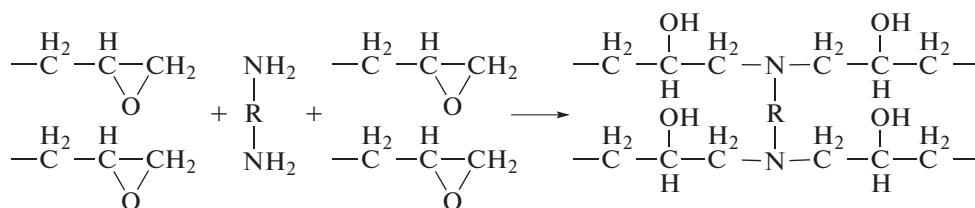


Рис. 1. Схема реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20.

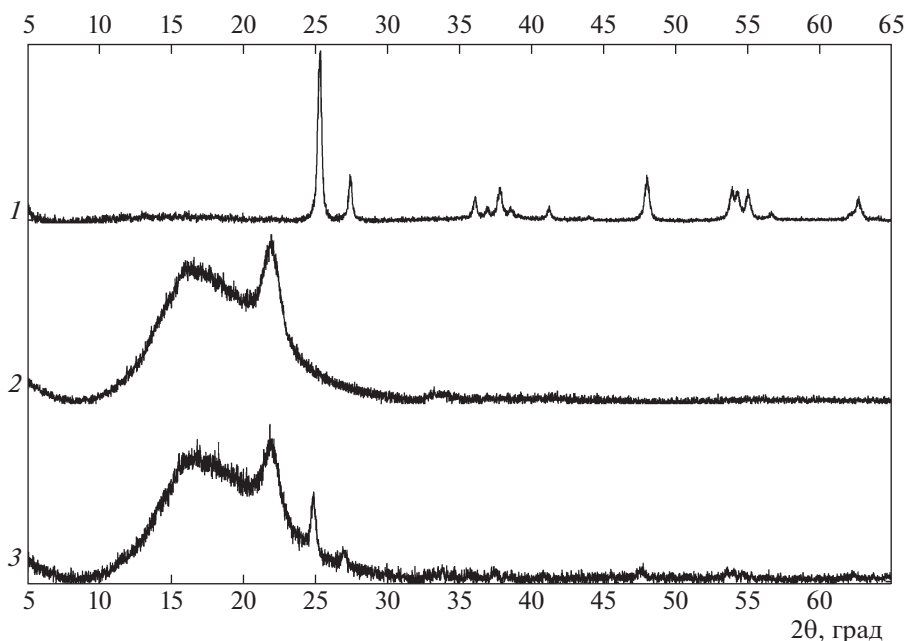


Рис. 2. Результаты РФА: 1 – порошка н-TiO₂, 2 – отвержденной эпоксидной матрицы, 3 – нанокompозита TiO₂/ЭП с содержанием НЧ 4 мас. %.

двух функций Гаврильяка–Негами и члена, отвечающего за сквозную проводимость σ_0 [31, 32]:

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon' - j\varepsilon'' = \\ &= \sum_{i=1}^2 \left[\frac{\Delta\varepsilon_i}{(1 + (j\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}} + \varepsilon_{\infty i} \right] - j \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \right)^N, \end{aligned}$$

где N – фактор наклона, $\Delta\epsilon_i = \epsilon'_0 - \epsilon_{\infty i}$ – разность между низкочастотным и высокочастотным пределами ϵ' , τ_i – время релаксации, α_i и β_i – параметры формы, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение и микроструктура $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ -нанокмползлов

Наноккомпозиты н-TiO₂/ЭП получали введением н-TiO₂ в смесь ЭД-20 и ДДМ с дальнейшим отверждением, протекающим по механизму по-

ликонденсационного типа, схема реакции представлена на рис. 1.

Результаты исследования фазового состава (рис. 2а) порошка н-TiO₂ согласуются с данными [33] и показывают присутствие в составе н-TiO₂ двух полиморфных модификаций: анатаза (RRUFF ID R060277.9 или ICDD PDF 21–1272), и рутила (RRUFF ID R110109.9 или ICDD PDF 21–1276). В нанокompозите с содержанием 4 мас. % н-TiO₂ наблюдается проявление характеристических рефлексов как н-TiO₂, так и отвержденной эпоксидной смолы (рис. 2в). По уравнению Дебая–Шеррера рассчитаны средние размеры кристаллитов исходных н-TiO₂, составившие 37 нм, что согласуется со средними размерами н-TiO₂ по данным СЭМ (46 нм).

Как следует из данных СЭМ (рис. 3), $n\text{-TiO}_2$ распределены в объеме эпоксидной матрицы, как в виде отдельных частиц, так и в форме агрегатов. В процессе формирования нанокompозита $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ происходит увеличение среднего диа-

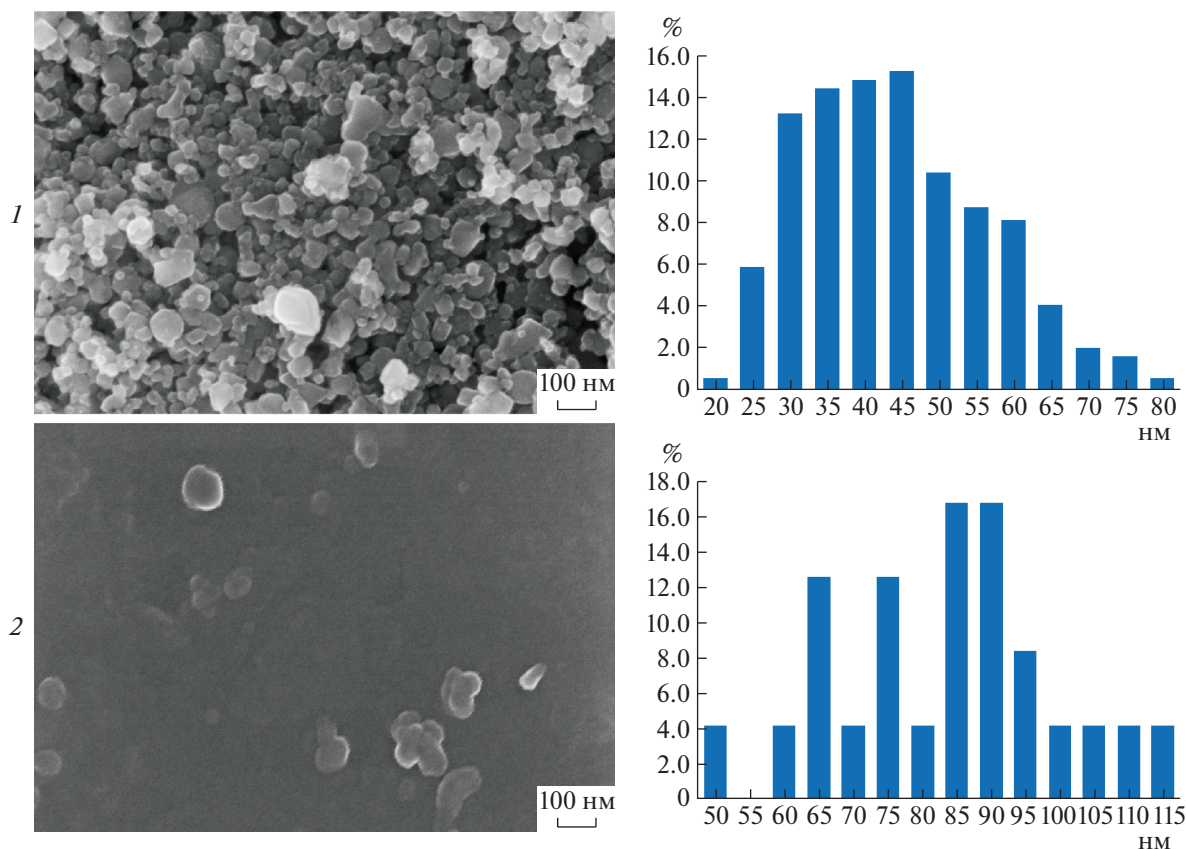


Рис. 3. Изображения сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и гистограммы распределения размеров наночастиц: 1 – порошка $n\text{-TiO}_2$, 2 – нанокompозита $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ с 0.5 мас. % $n\text{-TiO}_2$.

метра частиц от 46 нм в исходном порошке $n\text{-TiO}_2$ до 80 нм даже при относительно малой концентрации нанонаполнителя (0.5 мас. %), о чем свидетельствуют построенные гистограммы распределения размеров частиц. Увеличение размеров $n\text{-TiO}_2$ может происходить в результате процессов агрегации наночастиц в процессе отверждения.

Диэлектрические свойства $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ -нанокompозитов

Предварительно было показано, что в условиях измерений до 220°C исследуемые пленки стабильны. Температуры разложения составляют 340 и 365°C для эпоксидного полимера и эпоксидного нанокompозита, содержащего 4.2% $n\text{-TiO}_2$, соответственно.

На рис. 4 приведена зависимость мнимой части ϵ'' комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и температуры в эпоксидной полимерной пленке. Видно, что во всем измеренном диапазоне наблюдается как электрическая дипольная релаксация, так и сквозная проводимость. На зависимости $\epsilon''(f)$ проявляются несколько характерных областей, которые на рис. 4

условно обозначены Π_1 , Π_2 и Π_3 . Каждая из этих областей может содержать несколько релаксационных пиков. Основные изменения в этих областях обозначены линиями. Стрелкой на рисунке отмечена область высоких значений ϵ'' . Схожие картины имели место и для нанокompозитных пленок, содержащих разную концентрацию $n\text{-TiO}_2$. В данной работе основное внимание будет уделено анализу сквозной проводимости.

На рис. 5 показаны зависимости действительной части σ' комплексной электрической проводимости $\sigma^* = \sigma' - j\sigma''$ от частоты в эпоксидной пленке и композите, содержащем 0.5 мас. % $n\text{-TiO}_2$ в области температур выше 100°C. Можно видеть, что график имеет две составляющие, в одной из которых проявляется зависимость от частоты (область высоких частот), а в другой – не проявляется (область низких частот). Кроме того, в области низких частот на зависимости $\epsilon''(f)$ наблюдается резкий рост на несколько порядков с наклоном -1 (рис. 4). Этот рост обусловлен релаксацией проводимости и поляризацией пространственного заряда [34, 35].

Причина этих явлений – миграция свободных зарядов между поверхностью электродов и изуча-

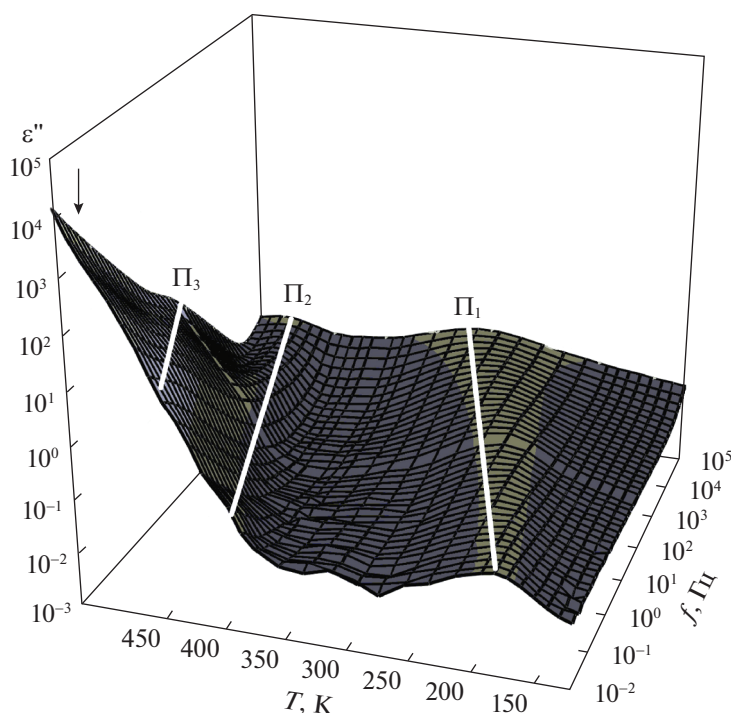


Рис. 4. Зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и температуры в эпоксидной матрице (стрелкой указана область высоких значений ϵ'').

емым образцом. Переход от области плато к зависимости от частоты σ' соответствует изменению механизма электрической проводимости. Слабая зависимость действительной части электропроводности от частоты в области низких частот отражает транспорт зарядов на длинные расстояния (сквозная проводимость σ_{dc}), а рост электропроводности при высоких частотах соответствует случаю, когда движение зарядов ограничивается пространством их потенциальных ям.

На рис. 6 приведена зависимость σ_{dc} от температуры в аррениусовских координатах, пунктирными линиями показаны значения температуры стеклования, полученные методом ДСК, $T_g = 165\text{--}175^\circ\text{C}$ [30]. Видно, что на зависимостях наблюдаются две характерные области.

Так, в области ниже T_g температурная зависимость σ_{dc} представляет собой аррениусовскую зависимость. На основании детального анализа полученных экспериментальных данных формально рассчитана энергия активации аррениусовского процесса, ΔE , которая монотонно увеличивается с 0.5 до 1.5 эВ с ростом концентрации n-TiO₂ вплоть до 2.5 мас. %. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц энергия активации уменьшается до 1.2 эВ при 5 мас. % n-TiO₂. Авторами [35] предположено, что физический смысл полученной энергии активации можно объяснить в рамках классической теории пере-

скоков, для которой характерен аррениусовский ход температурных зависимостей, т.е. при уменьшении температуры измерения происходит изменение механизма проводимости после “замораживания” ионной подвижности при температурах ниже T_g .

Для области выше T_g наблюдаются неаррениусовские зависимости. В таких случаях для описания используют эмпирическую формулу Фогеля–Фулчера–Таммана (ФФТ) [31, 35]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\{-B/(T - T_0)\},$$

где σ_{dc0} , B , T_0 – подгоночные параметры, T_0 – так называемая температура Фогеля–Фулчера, часто интерпретируемая как температура “статического замораживания” электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла. Этот факт свидетельствует, что на изменение вязкости системы при понижении температуры существенное влияние оказывают кооперативные движения.

Аналогичные “ломанные” зависимости наблюдались для нанокмполитов Ag/ЭП на основе наночастиц серебра, включенных в эпоксидную матрицу полимеризационного типа [35, 36].

Таким образом, при изучении влияния n-TiO₂ на температурные зависимости сквозной проводимости эпоксидных полимеров обнаружено, что наночастицы распределены в объеме эпоксидной матрицы как в виде отдельных частиц, так и в

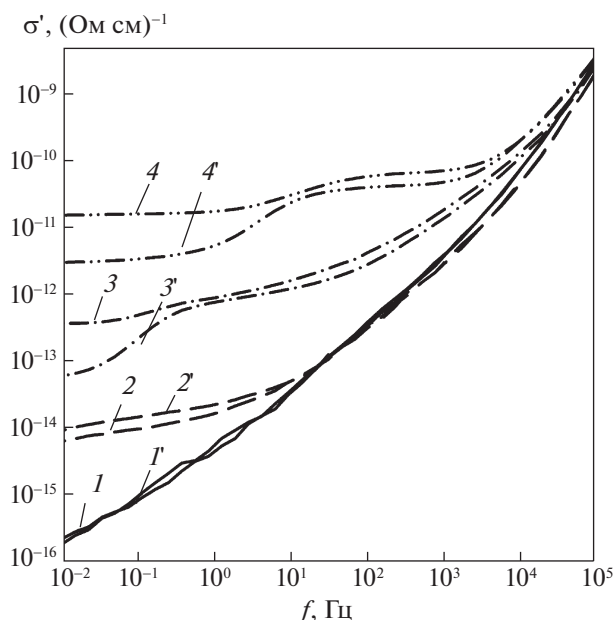


Рис. 5. Зависимости действительной части комплексной электрической проводимости от частоты в оксидной пленке (кривые 1–4) и $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ -нанокompозите, содержащем 0.5 мас. % n-TiO_2 (кривые 1'–4') для разных температур: 1, 1' – 100, 2, 2' – 140, 3, 3' – 180, 4, 4' – 220°C.

форме агрегатов. Их размер варьируется от 46 до 140 нм. Температурная зависимость проводимости описывается соотношениями ФФТ и Аррениуса, соответственно, выше и ниже температуры стеклования. Обнаруженный сложный вид температурной зависимости σ_{dc} обусловлен изменением механизма проводимости после “замораживания” ионной подвижности при температурах $< T_g$. Рассчитанная энергия активации аррениусовского процесса изменяется с ростом концентрации n-TiO_2 .

Работа выполнена по темам гос. задания (№ гос. рег. АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119070790003-7) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и УНУ “Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chu B., Zhou X., Ren K. et al. // Sci. 2006. V. 313. P. 334.
<https://doi.org/10.1126/science.1127798>
2. Prateek, Thakur V.K., Gupta R.K. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 4260.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00495>
3. Huang X., Jiang P., Xie L. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 242901.
<https://doi.org/10.1063/1.3273368>

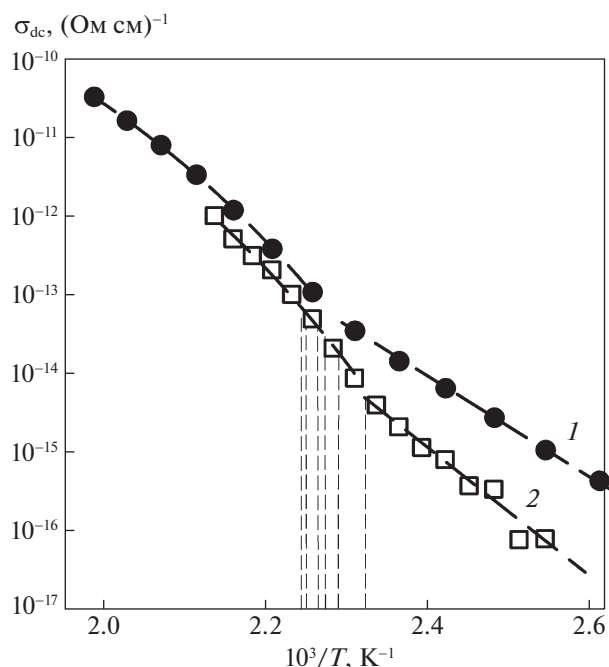


Рис. 6. Зависимости действительной части комплексной электрической проводимости от частоты для разных температур в $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ -нанокompозитах: 1 – 0, 2 – 1 мас. %. На рисунке пунктирными линиями показаны температуры стеклования, полученные методом ДСК [30].

4. Xie L.Y., Huang X.Y., Wu C. et al. // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. № 16. P. 5897.
<https://doi.org/10.1039/c0jm04574h>
5. Luo H., Chen C., Zhou K. et al. // RSC Advances. 2015. V. 5. № 84. P. 68515.
<https://doi.org/10.1039/c5ra11753d>
6. Rahimabady M., Mirshekarloo M.S., Yao K. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. V. 15. № 38. P. 16242.
<https://doi.org/10.1039/c3cp52267a>
7. Ioannou G., Patsidis A., Psarras G.C. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011. V. 42. № 1. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.10.010>
8. Patsidis A., Psarras G.C. // Exp. Polym. Lett. 2008. V. 2. № 10. P. 718.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.85>
9. Wang J., Liu S., Wang J. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 726. P. 587.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.341>
10. Hu P., Wang J., Shen Y. et al. // Journal of Materials Chemistry A. 2013. V. 1. № 39. P. 12321.
<https://doi.org/10.1039/c3ta11886j>
11. Kim J.Y., Jung H.S., No J.H. et al. // Journal of Electroceramics. 2006. V. 16. № 4. P. 447.
<https://doi.org/10.1007/s10832-006-9895-z>
12. Homes C.C., Vogt T. // Nature Materials. 2013. V. 12. № 9. P. 782.
<https://doi.org/10.1038/nmat3744>

13. *Noman M.T., Ashraf M.A., Ali A.* // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. P. 3262. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
14. *Kontos G.A., Soultzidis A.L., Karahaliou P.K. et al.* // Exp. Polym. Lett. 2007. V. 1. № 12. P. 781. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.108>
15. *Tomara G.N., Kerasidou A.P., Patsidis A.C. et al.* // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2015. V. 71. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.017>
16. *Parker R.A.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. № 6. P. 1719. <https://doi.org/10.1103/physrev.124.1719>
17. *Yu E., Zhang Q., Xu N. et al.* // RSC Advances. 2017. V. 7. № 7. P. 3949. <https://doi.org/10.1039/c6ra26772f>
18. *Guo R., Luo H., Liu W. et al.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. V. 20. № 26. P. 18031. <https://doi.org/10.1039/c8cp02958j>
19. *Basu R., Iannacchione G.S.* // Journal of Applied Physics. 2008. V. 104. № 11. P. 114107. <https://doi.org/10.1063/1.3035963>
20. *Dang Z., Shen Y., Fan L. et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 9. P. 5543. <https://doi.org/10.1063/1.1562740>
21. *Su R., Luo Z., Zhang D. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 22. P. 11769. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01853>
22. *Dang Z.M., Yuan J.K., Zha J.W. et al.* // Progress in Materials Science. 2013. V. 57. № 4. P. 660. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.001>
23. *Xu N., Hu L., Zhang Q. et al.* // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. № 49. P. 27373. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08987>
24. *Guo N., DiBenedetto S.A., Tewari P. et al.* // Chemistry of Materials. 2010. V. 22. № 4. P. 1567. <https://doi.org/10.1021/cm902852h>
25. *Khan M., Khurram A.A., Li T. et al.* // Journal of Materials Science & Technology. 2018. V. 34. № 12. P. 2424. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.06.014>
26. *Zha J.W., Song H.T., Dang Z.M. et al.* // Applied Physics Letters. 2008. V. 93. № 19. P. 192911. <https://doi.org/10.1063/1.3025408>
27. *Zhang Y.H., Dang Z.M., Xin J.H. et al.* // Macromolecular Rapid Comm. 2005. V. 26. № 18. P. 1473. <https://doi.org/10.1002/marc.200500310>
28. *Zha J.W., Dang Z.M., Zhou T. et al.* // Synthetic Metals. 2010. V. 160. № 23. P. 2670. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.024>
29. *Берестенко В.И., Торбов В.И., Чукалин В.И. и др.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 5. С. 468. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16766121>
30. *Букичев Ю.С., Богданова Л.М., Спиринов М.Г. и др.* // Вестн. Московского авиационного института. 2021. Т. 28. № 2. С. 224. <https://doi.org/10.34759/vst-2021-2-224-237>
31. *Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Эстрин Я.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1605. <https://doi.org/10.7868/S004445371410029X>
32. *Novocontrol GmbH* // WinFit 2.9 Owner's Manual. 2000. № 12. P. 137.
33. *Monai M., Montini T., Fornasiero P.* // Catalysts. 2017. V. 7. № 10. P. 304. <https://doi.org/10.3390/catal7100304>
34. *Nikonorova N.A., Barmatov E.B., Pebalk D.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 24. P. 8451. <https://doi.org/10.1021/jp068688a>
35. *Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1760. <https://doi.org/10.7868/S0044453717100302>
36. *Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Богданова Л.М.* // Сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Нижний Новгород, 2019. Т. 2. С. 74.