

УДК 678

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВВЕДЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛА

(поступила в редакцию 27.12.2014, принята к печати – 04.02.2015)

С.М.Никулин^{1,2}, А.А.Ташкинов², В.Е.Шавшуков²,
А.В.Рожков^{1,2}, В.В.Чесноков^{3,4}, Е.А.Паукштис³

¹ Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов, г. Пермь

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь

³ Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск

⁴ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

Рассмотрены два варианта модификации эпоксидного полимера, получаемого из смолы ЭД-20, функционализированными углеродными нанотрубками, с преобладанием карбоксильных и гидроксильных функциональных групп. Исследована прочность модифицированных полимерных образцов, получаемых методами «холодной» и термической полимеризации. Выявлена область концентраций для проведения модификации эпоксидного полимера многослойными углеродными нанотрубками с преобладающим содержанием карбоксильных групп соответствующая наибольшему увеличению прочности материала при сжатии.

Ключевые слова: функционализация, углеродные нанотрубы, эпоксидный полимер, механическая прочность, эпоксидаиновая смола.

A DEVELOPMENT OF THE METHOD OF INTRODUCING MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES IN EPOXY POLYMERS TO ENHANCE STRENGTH OF THE MATERIAL

S.M. Nikulin^{1,2}, A.A. Tashkinov², V.E. Shavshukov²,
A.V. Rozhkov^{1,2}, V.V. Chesnokov^{3,4}, E.A. Paukshtis³

¹ Ural Scientific Research Institute of Composite Materials

² Perm National Research Polytechnic University

³ Institute of Catalysis. G.K. Boreskov SB RAS

⁴ Novosibirsk State Technical University

Two variants of the modification of epoxy resin obtained from resin ED-20 by functionalized carbon nanotubes with a predominance of the carboxyl and hydroxyl functional groups. The strength of the modified polymer samples obtained by methods of «cold» and «hot» polymerization was measured. Concentration range of multilayer carbon nanotubes with predominant content of carboxyl groups the epoxy resin corresponding to the largest increase in the compressive strength is found.

Keywords: functionalization of, carbon nanotubes, epoxy polymer, the mechanical strength, epoxy resin.

1. Введение

Широкое применение эпоксидных полимеров в технике обусловлено высокой технологичностью эпоксидных смол и уникальным сочетанием их эксплуатационных характеристик [1-2]. Высокая реакционная

способность эпоксидной группы и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяют использовать разнообразные отвердители и проводить реакции отверждения в различных технологических условиях [3-4].

Эпоксидные полимеры отличаются высокими статической и ударной прочностью, твердостью и износостойкостью. Твердые поверхности многих веществ образуют с эпоксидными полимерами прочные адгезионные связи [5]. Все это определяет их использование в качестве компаундов, клеев, лакокрасочных материалов и покрытий. Особое место занимают композиционные, высоконаполненные армированные пластики, несущими элементами которых служат высокомодульные и высокопрочные волокна [6].

Несмотря на относительно высокую стоимость углеродных нанотрубок, их использование в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах обусловлено уникальностью физических и механических свойств [7-13].

Нанотрубки представляют собой образования из одного или нескольких графитовых слоев, либо вложенных один в другой, либо навитых на одну ось. Структурная единица стенки многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) представляет собой ароматическое кольцо, многократно сопряженное в структуру графена. Шестичленные циклы образованы атомами углерода в sp^2 гибридизации. Расстояние между графитовыми слоями близко к межслоевому расстоянию в графите и составляет 0,34 нм. Углеродные нанотрубки имеют внешний диаметр порядка 1 – 100 нм, а длина трубок достигает нескольких сантиметров. Число слоев в нанотрубках теоретически не ограничено, но обычно не превышает нескольких десятков.

Химические свойства МУНТ обусловлены тем, что сравнительно легко происходит регибридизация атомов углерода – переход $sp^2 \rightarrow sp^3$ [14]. Ковалентное модифицирование поверхности МУНТ в определенной степени оказывается на их электронных свойствах. Нековалентное взаимодействие с низкомолекулярными и полимерными сорбатами, которое обеспечивается, в частности, за счет образования р-р связей [15,16] на эти свойства практически не влияет. Способность МУНТ вступать в химические реакции открывает большие перспективы для их модификации [17].

Возможны различные реакции: окисление с образованием карбоксильных и гидроксильных групп, галогенирование, присоединение свободных радикалов и ион-радикалов, реакция Дильса-Альдера и др.

Однако следует отметить, что функционализация МУНТ группами, привитыми методом циклоприсоединения, малопригодна, так как для реализации этого метода требуются дорогостоящие прекурсоры.

В случае модификации полимеров на основе этих смол с помощью нефункционализированных МУНТ (ТУ 2166-030-07523132-2010) [18] значение механического показателя предельного напряжения при сжатии повышается незначительно (на 1–10 %). Это связано с тем, что механические свойства МУНТ не переносятся на полимерную матрицу так, как взаимодействие между ними охарактеризовано только, относительно слабыми, силами адгезии. А повышение предельного напряжения при сжатии связано с тем, что МУНТ играют роль центров полимеризации и этим упорядочивают структуру полимера, снижая дефектность.

Иным образом происходит взаимодействие смол с функционализированными МУНТ при полимеризации или поликонденсации.

Так, посредством функциональных групп ф-МУНТ может реагировать с олигомерами и мономерами смол, образуя устойчивую химическую связь с большинством молекул. Энергия химических валентных связей значительно превосходит энергию физического взаимодействия, что дает предпосылку для повышения механических свойств полимерной матрицы, посредством перераспределения нагрузки между полимерной цепочкой и углеродной структурой МУНТ.

Например, взаимодействие между эпоксидной смолой ЭД-20 (Диглицидиловый эфир дифенилолпропана) и функционализированными, окисленными МУНТ, содержащими как –COOH, так и –OH группы, приводит к образованию устойчивого полимерного соединения, обладающего связями характерными для простых (-O-) и сложных (-COO-) эфиров, то есть окисленные МУНТ являются сшивющим агентом, повышающим плотность упаковки полимерной матрицы [19].

Рассматриваемая функционализация с привитием –OH и –COOH групп проводилась процессом окисления поверхностного слоя и торцевых атомов углерода смесью серной и азотной кислоты. Данный процесс

характеризуется низкой технологичностью, поскольку требует длительной выдержки и поддержания постоянной температуры в связи с высоким тепловым эффектом реакции окисления. Кроме того, недостатком данного процесса является высокая агрессивность кислотной окислительной смеси, поэтому некоторая часть исходных МУНТ окисляется до диоксида углерода (в среднем окисляется до 15% масс. МУНТ).

Целью настоящей работы является разработка технологичного способа функционализации поверхности МУНТ. С той целью использовалась окислительная смесь, состоящая из раствора перманганата калия в воде. Для сравнения была проведена функционализация МУНТ с помощью известного метода. В рамках этого метода поверхность МУНТ окислялась смесью серной и азотной кислот. Полученные различными методами функционализированные МУНТ использовались для модификации эпоксидного полимера с целью повышения прочностных свойств композиционного материала.

2. Методика эксперимента

Углеродные нанотрубки были получены на Со – Мо – MgO катализаторе при температуре 800 °С. Анализ полученных нами углеродных нанотрубок с помощью электронной микроскопии позволил оценить их средние геометрические размеры. Внешний диаметр трубок колебался в пределах 10-25 нм, преимущественно 12-17 нм. Их внутренний диаметр был в пределах 6-12 нм. Длина УНТ достигала 10⁴ нм. Содержание углеродных нанотрубок с указанными характеристиками в их общей массе составляло около 95%. Для создания функциональных групп на поверхности МУНТ применялись два метода.

Первый метод заключался в обработке смесью серной и азотной кислот при повышенной температуре. Этот метод позволяет привить МУНТ функциональные группы с преобладанием карбоксильных (-COOH).

Чистые МУНТ окислялись при 50°C в колбе с обратным холодильником с использованием смеси концентрированной серной кислоты (98%) и азотной кислоты(70%) при соотношении 3 : 1 по объёму. Время процесса окисления - 24 часа. Через 5 часов после начала процесса колба с реакционной смесью подвергалась воздействию ультразвука мощностью – 250 Вт в течение 10 минут. По окончании процесса в колбу добавляли равный объём дистиллированной воды. Полученная однородная суспензия фильтровалась на нейлоновом фильтре и промывалась до нейтральной реакции промывных вод (рН = 6 – 7), и далее сушилась в вакуумном эксикаторе.

Второй метод состоит в том, что МУНТ подвергаются окислению перманганатом калия в двухфазной системе (вода – хлористый метилен) с использованием реагента межфазного массопереноса.

Навеска МУНТ вносилась в колбу с метиленхлоридом. Колба с полученной суспензией помещалась в ультразвуковую ванну мощностью 250 Вт на 10 минут. Далее вносился тетрапропиламмоний бромид, растворенный в минимальном количестве воды и отдельно растворенный перманганат калия, также растворенный в минимальном объеме воды. Смесь подкислялась стехиометрическим количеством ледяной уксусной кислоты. Смесь интенсивно перемешивалась при комнатной температуре в течение 24 часов. После завершения выдержки смесь фильтровалась. Отфильтрованный материал промывался раствором соляной кислоты для удаления марганца. Промывка повторялась четыре раза с промежуточным фильтрованием. Последняя промывка проводилась на фильтре с использованием метанола. Высушивали МУНТ в вакуумном эксикаторе.

Измерения ИК спектров проводились методикой диффузного отражения на спектрометре *Shimadzu 8300*, оборудованным интегрирующей сферой (приставкой) IFS-240, в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для регистрации каждого спектра проводилось усреднение по 400 сканам. Полученные спектры из шкалы отражения переводились в шкалу функции Кубелки-Мунка (Kubelka-Munk) ($F(R)=(1-R)^2/2R$) и затем корректировали (спрямляли) базовую линию. Полученные спектры приведены в координатах волновое число – значения функции F(R).

Механические свойства измерялись, нагружением образцов до их разрушения с измерением максимальной нагрузки, на универсальной испытательной машине типа *Tira test 2200* с диапазоном измерений 0...1000 кгс, класса точности 1,0.

3. Результаты и их обсуждение

На Рис.1 представлены ИК спектры исходных УНТ (1) и после их обработки в смесью серной и азотной кислот (2) и перманганатом калия (3).

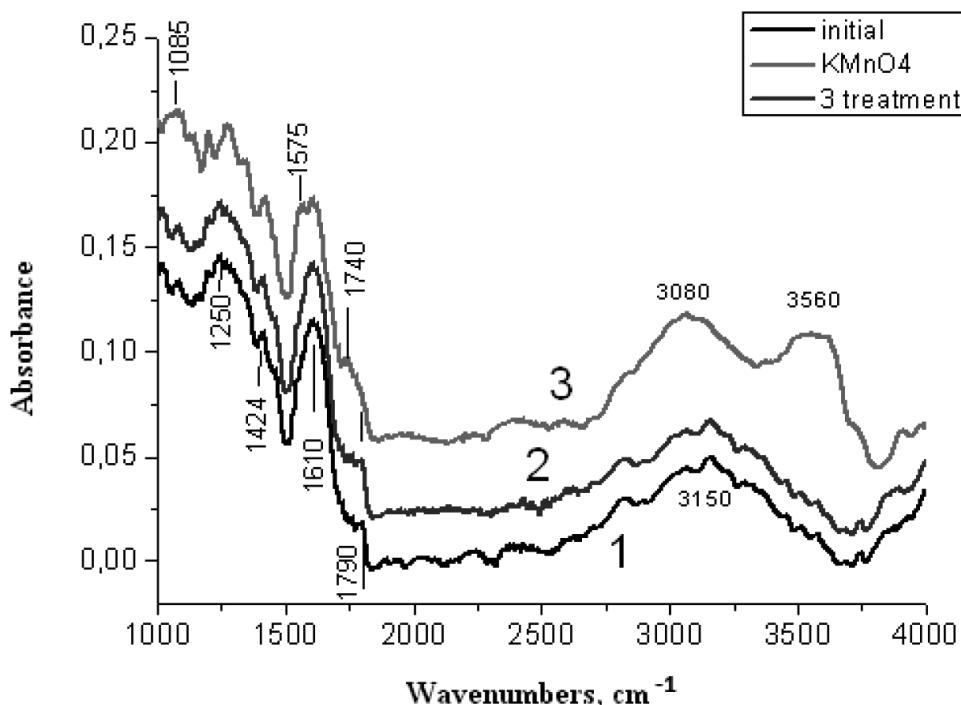


Рис.1. ИК спектры диффузного отражения исходных УНТ (1), после их обработки в смеси серной и азотной кислот (2) и перманганатом калия (3).

Fig.1. IR diffuse reflectance spectra of original CNT (1), after treatment by a mixture of sulfuric and nitric acids (2), and by potassium permanganate (3).

ИК спектр исходного УНТ характеризуется полосами поглощения 3150 и 1760-1790 cm^{-1} , относящимися к валентным колебаниям ОН и С=О карбоксилатного фрагмента COOH (полоса 1790 также характеризует валентное колебание С=О лактонных групп). Кроме того, в спектре можно видеть полосы 1610, 1424 cm^{-1} , которые можно отнести к колебаниям карбоксилатного иона (антисимметричное и симметричное колебание фрагмента COO^-) и полосу 1250 cm^{-1} , относящуюся к С-С валентным колебаниям. Обработка смесью серной и азотной кислот практически не сказалась на спектрах, что может быть обусловлено наложением процессов образования новых и декарбоксилированием исходных COOH групп.

Обработка перманганатом калия заметно изменяет спектры. В дополнение к перечисленным выше полосам наблюдаются полосы 3560 и 1085 cm^{-1} , относящиеся к О-Н и С-О валентным колебаниям алкоголятных групп С-OH. И также появляется полоса 1740 cm^{-1} , которая относится к С=О валентным колебаниям карбонильных групп. В области поглощения карбоксилатного иона дополнительно появляется полоса 1575 cm^{-1} , свидетельствующая о возникновении карбоксилатов другого типа. Однако для определения их структуры спектральных данных недостаточно. Эти данные демонстрируют возможность перманганата калия проводить более мягкое окисление С-Н фрагментов поверхности МУНТ с образованием спиртовых и карбонильных групп.

Полученные образцы $(-\text{COOH})_n\text{МУНТ}(-\text{OH})_m$ и $\text{МУНТ}(-\text{OH})_x$ были применены для модификации эпоксидированной смолы ЭД-20. Образцы ф-МУНТ вводились в смолу в количестве 0,05% масс. и для достижения максимальной гомогенности смесь обрабатывалась ультразвуковым диспергатором. Из модифици-

рованной смолы изготавливались стандартные образцы, для механических испытаний на предельное напряжение сжатия, методом заливки и полимеризации при комнатной температуре, с добавкой стандартного отвердителя ПЭПА (полиэтиленполиамин), в течение 24 часов. Полученные отливки подвергались чистовой механической обработке с получением образцов Ø20Х30 мм. Испытания по определению предела прочности при сжатии проводились согласно ГОСТ 4651-82. Полученные результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Результаты механических испытаний образцов ЭД-20 холодного отверждения
The results of mechanical testing samples of ED-20 cold cure

Наименование модификатора	Количество модификатора	Степень отверждения	Предельная прочность при сжатии,
Обозначение	% масс.	%	МПа
Без модификатора	-	86,7	126,5
Не функ. МУНТ	0,05	93,4	111,9
МУНТ(-ОН)х	0,05	86,2	148,4

Образец $(-\text{COOH})_n\text{MUNT}(-\text{OH})_m$ был использован для модификации ЭД-20 горячего отверждения. Отверждение проводилось при температуре 160 °C в течение 6 часов. В качестве отвердителя использовался изометилтетрагидрофталиевый ангидрид (ИМТГФА), кроме того, в композицию был добавлен сополимер-пластификатор диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ-1). После отверждения заготовки также подвергались механической обработке с получением образцов для испытаний. Полученные результаты приведены в Таблице 2.

Таблица 2

Результаты механических испытаний образцов ЭД-20 горячего отверждения
The results of mechanical testing samples of ED-20 hot curing

Наименование модификатора	Количество модификатора	Степень отверждения	Предельная прочность при сжатии
	% масс.	%	МПа
Без модификатора	-	98,5	142
$(-\text{COOH})_n\text{MUNT}(-\text{OH})_m$	0,05	99,2	156,6
$(-\text{COOH})_n\text{MUNT}(-\text{OH})_m$	0,1	99,2	135,6

По результатам механических испытаний можно сказать, что ф-МУНТ, внедряемые в полимер, позволяют добиться повышения прочности полимера при сжатии. Оптимальное количество модификатора составляет 0,05% масс. Полученные результаты механических испытаний полимерных блоков для модифицированных образцов эпоксидной смолы ЭД-20 не превышают 115-120% от величин прочности немодифицированных образцов.

Уменьшение прочности образцов ЭД-20, модифицированных простыми МУНТ в количестве 0,05% масс., вероятно, связано с недостаточным взаимодействием модификатора с полимером.

Уменьшение прочности образцов ЭД-20, модифицированных $(-\text{COOH})_n\text{MUNT}(-\text{OH})_m$ в количестве 0,1% масс., вероятно, связано, с неудовлетворительным диспергированием модификатора в объеме смолы. Это приводит к

образованию агломератов, которые из-за больших величин поверхностной энергии являются центрами дефектообразования в массиве полимерного блока ЭД-20. Кроме того не исключено, что при достижении концентрации 0,1% масс. $(COOH)_n$ МУНТ(-ОН)_m в смоле ЭД-20 частицы проявляют склонность к процессу агломерации.

Полученные соединения $(COOH)_n$ МУНТ(-ОН)_m и МУНТ(-ОН)_x являются наиболее дешевыми в получении, и, как показывают испытания, вносят существенный вклад в прочность при сжатии образца ЭД-20.

4. Заключение

Были получены образцы МУНТ, окисленных двумя методами. ИК-спектроскопические исследования показали, что полученные образцы отличаются наличием разных функциональных групп. Установлено, что окисленные по новой методике, МУНТ содержат на поверхности OH и C=O группы, тогда как дополнительных COOH групп обнаружено не было.

Образцы ф-МУНТ были применены для модификации эпоксидной смолы ЭД-20 горячего и холодного отверждения. В случае холодного отверждения (модификатор МУНТ (-ОН)_x), прирост прочности при сжатии составляет 20% от исходной величины. Для образца горячего отверждения прирост прочности при сжатии составляет ~ 10%. Из полученных результатов следует, что добавка оптимальных количеств ф-МУНТ повышает механическую прочность отверженных образцов ЭД-20.

Библиографический список

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Госхимиздат, Ленинград, 1962.
2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Энергия, Москва, 1973.
3. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры, Синтез, структура, свойства. Наука, Москва, 1979.
4. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф., Образование, структура и свойства эпоксидных матриц для высокопрочных композитов, *Успехи химии*, 1984, том **53**, с.273-289.
5. Cullen, P.; Zaffaroni, G. Adhesion in all life situations. Technical development of epoxide resins. *Farb. Lack*, 2003), v.**109**(11), p. 20-23.
6. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Берлин А.А., Армированые пластики современные конструкционные материалы, *Рос. Хим. журн.*, 2001, т. **45** (2), с.56-74.
7. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применение. Бином, Москва, 2006.
8. Елецкий А.В., Углеродные нанотрубки, *Успехи физ. Наук*, 1997, т. **167**, с. 945 - 972.
9. Ajayan P.M., Nanotubes from Carbon, *Chem. Rev.*, 1999, v. 99, p.1787-1799.
10. Раков Э.Г., Химия и применение углеродных нанотрубок, *Успехи химии*, 2001, т. **70**, с. 934-973.
11. Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A., Carbon nanotubes - the route toward applications, *Science*, 2002, v. **297**, p. 787-792.
12. Thomsen C., Reich S., Maultzsch J., Resonant Raman. Spectroscopy of Nanotubes, *Philos. Trans. R. Soc. London*, Ser. A, 2004, v.**362**, p. 2337-2359.
13. Покропивный В.В., Ивановский А.Л., Новые наноформы углерода и нитрида бора, *Успехи химии*, 2008, т. 77, с. 899-937.
14. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M., Chemistry of carbon nanotubes, *Chem. Res.*, 2006, v. **106**, p. 1105-1136.
15. Panhuis M., Maiti A., Dalton A.B., van den Noort A., Coleman J.N., McCarthy B., Blau W.J., Selective interaction in a polymer – single wall carbon nanotube composite, *J. Phys. Chem. B*, 2003, v.**107** p.478-482.
16. Zhang J., Lee J. K., Wu Y., Murray R.W., Photoluminescence and electronic Interaction of anthracene derivatives adsorbed on sidewalls of single-walled carbon nanotubes, *Nano Lett.*, 2003, v. **3**, p. 403-407.
17. Hirsch A., Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angew. Chem. Ed.*, 2002, v.**41**, p.1853-1859.
18. Технические условия. Многослойные углеродные нанотрубки. ТУ 2166-030-07523132-2010.
19. Иржак В.И., Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками, *Успехи химии*, 2011, т. **80**, с. 821-840.

References

1. Paken A.M. Epoxidnie soedinenia i epoxidnie smoli [Epoxide compounds and epoxy resins]. Goshimizdat, Leningrad 1962.
2. Li H., Nevil K. Spravochnoe ukovodstvo po epoxidnim smolam [Reference Manual on epoxy resins]. Energy, Moscow, 1973.
3. Irzhak V.I., Rozenberg B.A., Enikolopian N.S. Setchatiepolimeri, sintez, struktura, svoistva [Cross-linked polymers, Synthesis, structure and properties]. Nauka, Moscow, 1979.
4. Rosenberg B.A., Oleinik E.F., Obrazovanie, struktura i svoystva epoksidnih matric dla visokoprochnih kompositov, Uspehi himii [Advances Chemistry], 1984, v. 53, p.273-287.
5. Cullen, P.; Zaffaroni, G. Adhesion in all life situations. Technical development of epoxide resins. *Farb. Lack* (2003), v.**109**(11), p. 20-23.
6. Zelenskiy E.S., Cooperman A.M., Gorbatkina Y.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Berlin A.A., Armirovanie plastiki sovremennie kompozicionnie materiali, *Ros. Chem. Zh.*, 2001, v.**45** (2), p. 56-74.
7. Diachkov P.N. Uglerodnie nanotrubki. Struktura, svoistva i primenenie, [Carbon nanotubes. The structure, properties and application]. Bean, Moscow, 2006.
8. Eletskii A.V., Uglerodnie nanotrubki [Carbon nanotubes], Usp. Phis. Sciences, 1997, v.**167**, p.945-972.
9. Ajayan P.M., Nanotubes from Carbon, *Chem. Rev.*, 1999, v.99, p.1787-1799.
10. Rakov E.G., Himia i primenie uglerodnih nanotrubok [Chemistry and application carbon nanotubes], Advances chemistry, 2001, v.70, p.934-973.
11. Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A., Carbon nanotubes - the route toward applications, *Science*, 2002, v. **297**, p.787-792.
12. Thomsen C., Reich S., Maultzsch J., Resonant Raman. Spectroscopy of Nanotubes, *Philos. Trans. R. Soc. London*, Ser.A, 2004, v.**362**, p.2337-2359.
13. Pokropivny V.V., Ivanovsky A.L., Novie formi ugleroda I nitrida bora [New foam carbon and boron nitride], *Advances Chemistry*, 2008, v.77, p.899-937.
14. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M., Chemistry of carbon nanotubes, *Chem. Res.*, 2006, v.**106**, p.1105-1136.
15. Panhuis M., Maiti A., Dalton AB, van der Noort A., Coleman JN, McCarthy B., Blau WJ, Selective interaction in a polymer – single wall carbon nanotube composite, *J. Phys. Chem. B*, 2003, v. **107** p. 478-482.
16. Zhang J., Lee J. K., Wu Y., Murray R.W., Photoluminescence and electronic Interaction of anthracene derivatives adsorbed on sidewalls of single-walled carbon nanotubes, *Nano Lett.*, 2003, v.**3**, p.403-407.
17. Hirsch A., Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angew. Chem. Ed.*, 2002, v.**41**, p.1853-1859.
18. Specifications. Multi-walled carbon nanotubes. TU 2166-030-07523132-2010.
19. Irzhak V.I., Epoksidnie kompozicionnie materiali s uglerodnimi nanotrubkami [Epoxy composites with carbon nanotubes], Advances Chemistry, 2011, v. **80**, p.821-840.

Сведения об авторах:

С.М.Никулин¹: аспирант кафедры механики композиционных материалов и конструкций Пермского национального исследовательского политехнического университета, photoperm@yandex.ru, тел. +7(902) 472-67-22;

А.А.Ташкинов: доктор физ.-мат. наук, профессор, ректор Пермского национального исследовательского политехнического университета, rector@pstu.ru, тел. +7 (342) 212-39-27;

В.Е. Шавшуков: кандидат физ.-мат. наук, доцент Пермского национального исследовательского политехнического университета, shavshukov@pstu.ru, тел. +7 (342) 212-87-53;

А.В. Рожков: аспирант кафедры химической технологии, Пермского национального исследовательского политехнического университета, gena_luger@mail.ru;

Б.В. Чесноков: доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, chesn@catalysis.ru, тел. +7 (383) 326-97-92;

Е.А. Паукштис: доктор хим. наук, заведующий лабораторией Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, pau@catalysis.ru, +7 (383) 330-96-85.

¹ Контактное лицо.