

WOOD POLYMER COMPOSITES FOR ELECTROMAGNETIC WAVE PROTECTION

Sanchi K. Nenkova, Radka I. Garvanska, , Miroslav N. Kulevski

University of Chemical Technoligy and Metallurgy, Sofia 1756, 8 Kl. Ohridski str. Bulgaria

Abstract

Composite materials have been of fundamental importance in view of their unique properties and possibilities for applications. In this connection wood polymer micro- and nanocomposites for electromagnetic wave protection on the basis of lignocelluloses, modified with Cu-S reduction systems and metal and metal oxides connecting substances on the basis of recycled polyol from polyethyleneterephthalate and isozianates are high effective new materials with special properties. Original method of coordinative connection in situ of cupro ions with lignocellulose by three components cuprous reduction system have been developed.

Binders from polyesterpolyols on the basis of wasted polyethylene terephthalate magnetic bands, obtained by glycolysis, and polyisozianate (p-MDI) have been received. The reactions of complex formation and the synthesis of metal and metaloxide binder systems for lignocellulose have been investigated.

Composites of modified flour and binders have been made by pressing. The optimal conditions-110⁰C, 20 minutes and 15000 kg/cm² pressing are established. Modified wood polymer composites posses high physical-mechanical characteristics, low electrical resistivity and high electromagnetic wave protection.

The new nanocomposites with microwave electromagnetic absorption will be used in radiotechnics, electronic industry, automobile building and others.

Key words: lignocellulose, wood, nanocomposites, cuprous sulfide, electromagnetic wave protection

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Материалите и тяхното развитие са от фундаментално значение за обществото.

Нанонауката и технологията дават уникални възможности за създаване на революционно нови комбинации от материали. Тези нови материали са със значителни предимства по отношение на качество и нови свойства пред класическите, дължащо се отчасти и на получаващия се синергизъм между отделните компоненти.

В последните години се обръща особено внимание на физикохимията на наноразмерното състояние на лигадните наночастици на металите и техните оксиди. В това отношение използването на полимери, включително и природни, има голямо значение за стабилизиране на наноразмерното състояние. Синтезирането на металсъдържащите нанокомпозици е сложен многостъпален процес, който включва редуциране на преходни метали в разтворите на полимерите (Pomagaylo, 2002, Jnhui, 2005).

Метал- съдържащите наноматериали и в частност полимерните нанокомпозици понастоящем представляват голям интерес поради техните уникални физични и химични свойства и възможности за приложение (Wang, 1998, Lekova, 1998).

Значително предимство на нанокomпозитните материали е, че използваните технологии и техники за тяхното получаване не са сложни и са евтини. Голям брой изследвания се провеждат в областта на хибридните органични/неорганични нанокomпозити за получаване на материали с нови свойства, различни от тези на изходните компоненти (Lio, 1995, Wang, 2000, Bissessur, 1993). Установено е, че всички посочени типове и класове нанокomпозитни материали притежават подобрени и нови свойства в сравнение с подобните на тях макрокомпозити (Kanatizidis, 1990). Следователно, нанокomпозитите дават много възможности за нови приложения: олекотени компоненти за армиране, нелинейни оптични системи, катодни и анодни батерии, сенсори и други системи.

Нанокomпозитите дават възможност за получаване на изделия със супер проводими свойства. Посочва се, че изследванията в тази насока са много перспективни и могат да доведат до разработване на нови материали с уникални свойства (Tsai, 1997, Wu, 1989, Bissessur, 1993).

Препоръчан и с големи възможности за приложение е методът за получаване на нанокomпозити чрез директно утаяване и капсулиране в полимерната матрица на колоидално диспергирани слоеве от добавка (Martin, 1995).

Напоследък интензивно се работи върху получаването на неорганични наночастици в полимерите поради това, че новите материали придобиват нови електропроводими, оптични, магнитни и химични свойства (Lewis, 1993).

Разработени са различни типове метал-полимерни композити: комплекси, отделни атоми или слоеве в полимерните вериги, както и метални частици с различен размер имобилизирани в полимерната матрица (Farrah, 1978).

Общопрагматичните и задълбочено фундаменталните проблеми, които стоят в основата на синтеза и свойствата на нанокomпозитите определят концепциите и насоките в съвременните нанотехнологии.

Проведените проучвания и резултатите от тях показва актуалността, значимостта и необходимостта от провеждане на задълбочени изследвания относно получаване на нов тип металсъдържащи нанокomпозитни полимерни материали с висока електропроводимост и микровълнова адсорбционна способност за приложение в техниката и бита като електропроводими изделия за радио защита.

Целта на изследванията беше да се разработят нов тип металсъдържащи дървесно полимерни композити на базата на модифицирани медсъдържащи лигноцелулози и металоксид-съдържащи свързващи вещества за получаване на полимерни материали със специфични нови свойства – електропроводимост и електромагнитна вълнова защита.

За постигане на целта са проведени изследвания за създаване на нови типове металсъдържащи композити, при които метални комплекси на мед са кординативно свързани с лигноцелулозната матрица и свързващи вещества от рециклирани полиоли, съдържащи микро диспергирани метал или металоксидни частици и полиизоцианати. и получаване на модифицирани медсъдържащи дървесни брашна чрез редукионни системи на база меден сулфат, натриев тиосулфат и глиоксал. Изследванията са свързани със

- получаване и охарактеризиране на рециклат полиоли на основата на полиетилен терефталат (ПЕТ) филми, покрити с метални оксиди по метода на гликолиза;
- получаване и охарактеризиране на свързващи вещества от съответните полиоли с полимерен метил диизоцианат (p-MDI);

- получаване на дървесно полимерни медсъдържащи композити (ДПМК) – намиране на оптимални технологични режими;
- физични и физикомеханично охарактеризиране на ДПМК.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

2.1. Материали и методи за изследване

2.1.1. Получаване на свързатели на база ПЕТ магнитни ленти

2.1.1.1. Рециклиране на отпадъците - Отпадъци са рециклирани по метода на гликолиза.

Използвани материали

- Магнитни ленти от ПЕТ;
- Диетиленгликол, адипинова киселина и глицерол.

Анализ на рециклат полиолите

Анализът е проведен с цел установяване свойствата на рециклат полиолите и уточняване на условията за следващото им използване при получаване на свързващите вещества. Определени са: хидроксилно число (DIN 53240): киселинно число и вискозитет- измерен на апарат Rheo Stress 300 (HAAKE GmbH) при 25°C по DIN 3219.

2.1.1.2 Получаване на свързващи вещества

Използвани материали: рециклат полиоли и дифенилметан-4,4- диизоцианат (MDI)

Метод на получаване: Проведен е синтез на полиуретанов преполимер с цел получаването на продукт с високо съдържание на свободни изоцианатни групи, които да взаимодействат със свободните хидроксилни групи на лигноцелулозния материал.

Рециклат полиолът (компонент А) и MDI (компонент Б) се смесват в съотношение 1:1 при температура не превишаваща 80° С.

Получената смес се изолира от външната среда с цел ограничаване достъпа на въздух. Това се прави за да се предотврати реакцията на свободните –NCO- групи на преполимера с влагата от въздуха, което води до пенообразуване и влошаване на свойствата на предполимера. Следва сушене при температура 80°C и продължителност от 24 часа с цел протичане на полимеризационния процес. Полученият продукт се размила в лабораторна мелница.

Анализ на преполимерите: изоцианатно съдържание DIN 53185; диференциално сканираща калориметрия и реологични показатели.

2.1.2. Получаване и методи за охарактеризиране на дървесно полимерните композити (ДПК)

Използвани материали: използвано е дървесното брашно (БДС3718) от иглолистна дървесина с размер на частиците 140µm, киселинност 0,030%, смолни вещества 2%, специфичен обем 8 dm³/kg, влага 5% съдържание на корк 0,34% и Модифицирано дървесно брашно

Модифицираното дървесно брашно, получено чрез обработване във воден разтвор с три компонентна система на меден сулфат, натриев тиосулфат и глиоксал при съотношение $\text{CuSO}_4:\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 = 1,6:1,4:1$, при модул на напояване 1:10, температура 100°C в продължение на 30 минути.

ДПК са изготвени в лабораторни условия на лабораторна преса, която позволява да се работи в широки температурни граници и налягане. Преполимерът на прах се смесва в метален съд със съответното количество модифицирано дървесно брашно (съгласно патент рег. номер 1744/19.02.10 с трикомпонентна система). Получената смес се поставя в предварително подготвената прес-форма и се подлага на пресоване.

ДПК са охарактеризирани по отношение на: Физико-механични показатели- определени са на мултифункционално устройство „Zwick 2000” Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Германия. Апаратът дава възможност за определяне на: модул на еластичност, якост на опън, удължение при скъсване, удължение при опън и др. Електропроводимост- за определяне на електропроводимостта са използвани специфично електрическо обемно (ρ_v , $\Omega.m$) и повърхностно (ρ_s , Ω) съпротивления. Измерванията са проведени на цифров апарат марка “Тералин III”, съгласно БДС 8449-88.

2.2. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

2.2.1. Ароматни полиестер полиоли (АПП)

Рецептурите за получаване на АПП на база ПЕТ магнитни ленти са представени в таблица 1.

Таблица 1. Рецептури за получаване на АПП

Компоненти	АПП№1	АПП№2	АПП№3	АПП№4
ПЕТ %	30	36	40	44
ДЕГ 1 порция %	25.44	17.1	17.9	16.8
ДЕГ 2 порция %	24.76	29.9	26.8	28.3
Глицерол %	3.76	2.6	2.1	2.2
АДС %	16.04	14.4	13.2	8.7
Продължителност на процеса мин	300	320	340	360

Получените полиоли са черни на цвят, което води до затруднения при определяне големината на частиците им. Полиолната смес е хомогенна с фино дисперигирани в обема ѝ частици на метални оксиди. Тези частици се получават от покритието на магнитните ленти.

Таблица 2. Показатели на АПП

Показател	мярка	рецептура на АПП			
		АПП 1	АПП 2	АПП 3	АПП 4
ОН-число	mgKOH/g	416	341	326	325
КЧ-число	mgKOH/g	0.36	0.85	0.6	0.79
вискозитет	mPa(s)	860	1160	1540	6360
осцилация					
вискозитет ротация	mPa(s)	760	1100	1500	5980

Основните характеристики на получените полиоли са представени в таблица 2.

2.2.2. Свързващи вещества (СВ)

За получаването на СВ е използван полимерен 4,4'- дифенилметан диизоцианат (p-MDI) с търговско наименование Lupranat®M20S, произведен от Basig Kunststoffe GmbH, Германия. В таблица 3 са дадени количествата на отделните компоненти за получаване на свързващите вещества от четирите АПП при еквивалентно съотношението на АПП:p-MDI=1:1.

Таблица 3: Тегловни съотношения и параметри при получаване на СВ

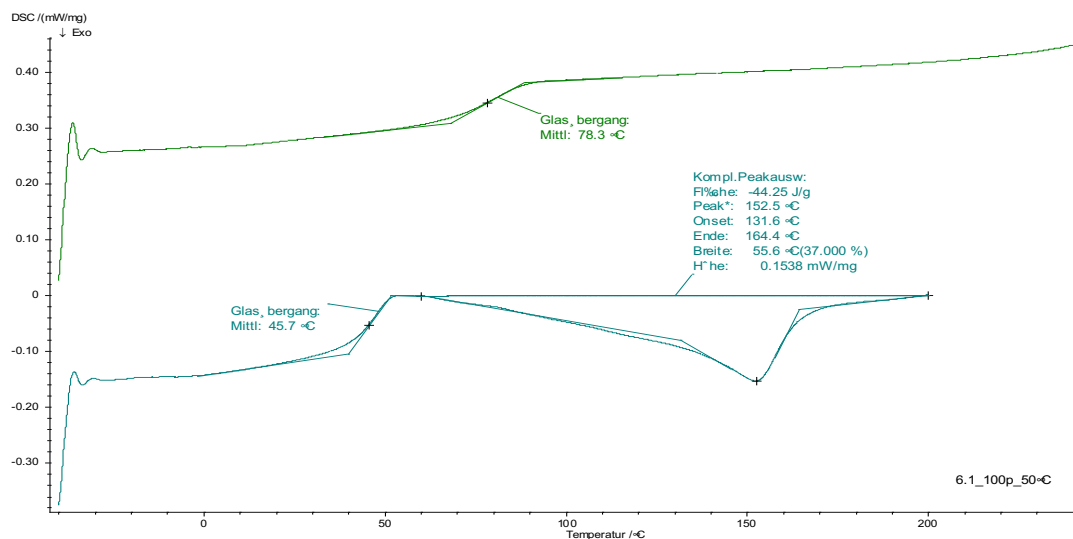
СВ	АПП1	АПП2	АПП3	АПП4	p-MDI	продължителност на процеса	температура на процеса
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[мин]	[°C]
СВ№1	20	–	–	–	19.8	5	100
СВ№2	–	20	–	–	16.2	7	100
СВ№3	–	–	20	–	15.6	10	90
СВ№4	–	–	–	20	15.4	15	80

Охарактеризиране на СВ чрез диференциално сканираща калориметрия(ДСК)

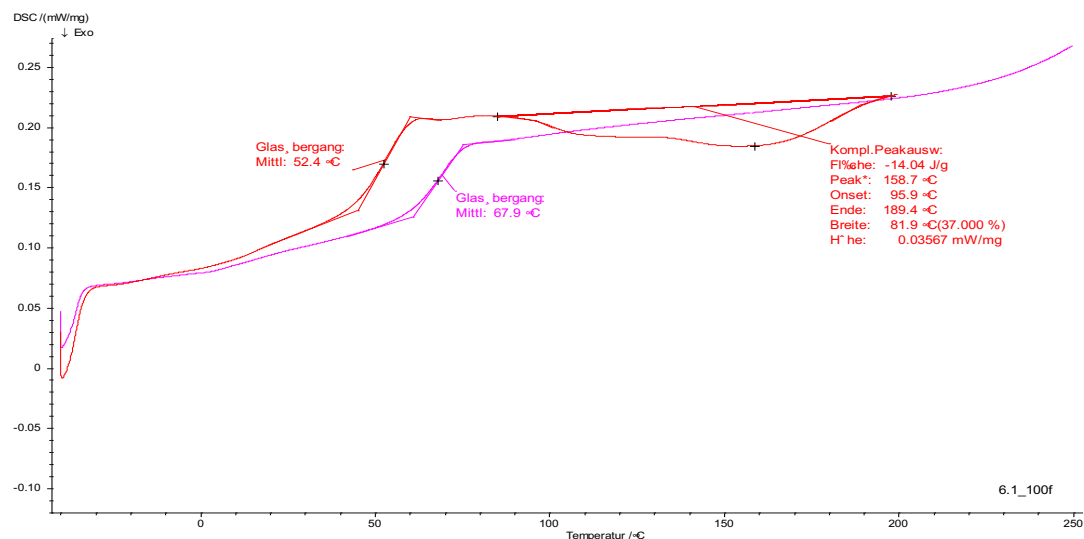
ДСК се провежда на апарат Netzsch DSC 204 със скорост на загряване 1 K/min, в температурен диапазон от 20 до +250°C. Всички свързващи вещества се охарактеризират чрез ДСК анализи, за да сме сигурни че всички хидроксилни групи са реагирани и няма да протичат реакции на вторично втвърдяване, които да променят свойствата на получаваните свързващи вещества с времето. От ДСК кривите се получават също и областите на топене. Те зависят в по малка степен от съотношението на реагентите и в по-голяма степен от начина на получаването им и

възможните странични реакции. Поради твърде високата степен на каталитично активен азот, могат да протекат странични реакции като например тримеризация на изоцианатните групи, което води до увеличаването както на точката на топене така и на вискозитета на стопилката.

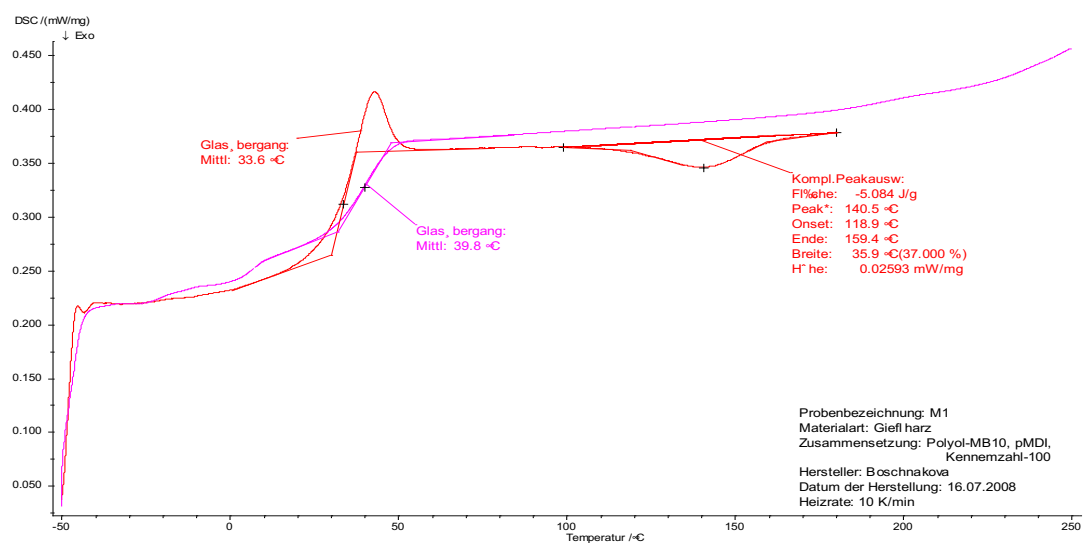
На фигури 1, 2, 3 и 4 са преставени ДСК на получените СВ.



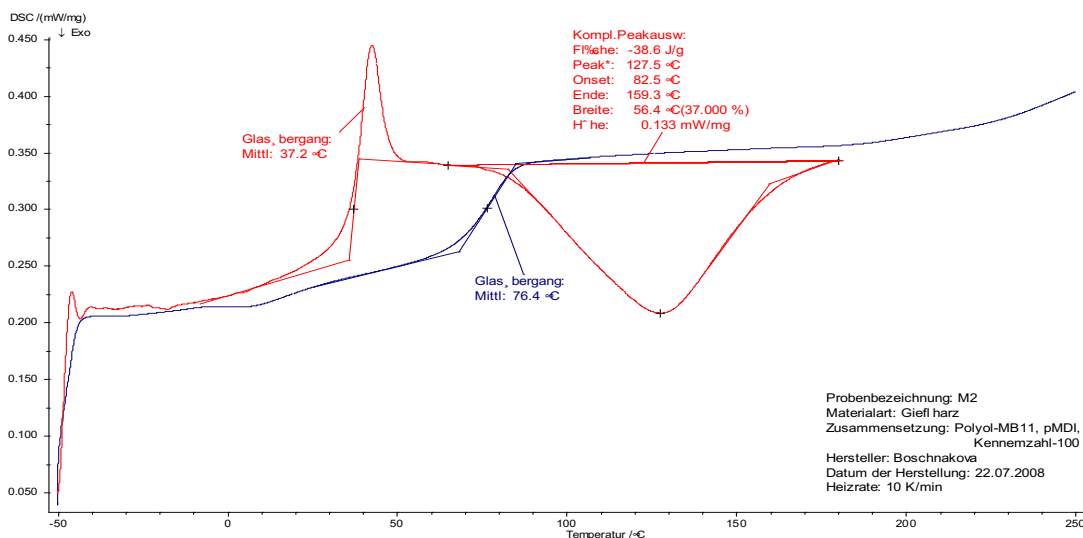
Фиг. 1. ДСК на СВ №1



Фиг. 2. ДСК на СВ №2



Фиг. 3. ДСК на СВ №3



Фиг. 4. ДСК на СВ №4

Резултатите от ДСК на свързващите вещества са обобщени в таблица 4.

На основата на тези резултати за получаване на ДПК е използвано свързващо вещество №4, тъй като екзотермичният пик при 127,5°C, характеризиращ протичане на реакции между реакционно способните групи на СВ и ДБ е при по-ниска температура и в по-широк интервал в сравнение с останалите три СВ, т.е има най-голяма вероятност за протичане на реакция между функционалните групи в СВ и дървесното брашно и следователно получаване на ДПК с високи физико-механични показатели.

Таблица 4. Показатели на свързващите вещества чрез ДСК

СВ	ПОКАЗАТЕЛ		
	температура на встъпяване, [°C]		Температура на реакционна способност, [°C]
	1	2	
СВ №1	45.7	78.3	152.5
СВ №2	52.4	67.9	158.7
СВ №3	37.6	39.8	140.5
СВ №4	37.2	76.4	127.5

2.2.2. Дървесно полимерни композитни материали

В таблица 5 са дадени условията на получаване на ДПК, а в таблица 6 съответните характеристики: физико-механичните показатели и специфичното електрическо обемно съпротивление (ρ_v), $\Omega.m$.

Таблица 5. Условия на получаване на ДПК

№	Платка Код	Компоненти, %			Условия на пресоване		
		ДБ		СВ	Т (°C)	Налягане (ton/m ²)	Време (min)
		Немодифирано	Модифицирано				
1	M1P	95	—	5	130	15000	10
2	M2P	90	—	10	130	15000	10
3	M3P	80	—	20	130	15000	10
4	M4P	70	—	30	130	15000	10
5	M5P	60	—	40	130	15000	10
6	M6P	50	—	50	130	15000	10
7	M7P	40	—	60	130	15000	10
8	M8P	30	—	70	130	15000	10
9	M9P	20	—	80	130	15000	10
10	M10P	10	—	90	130	15000	10
11	M11P	—	95	5	130	15000	10
12	M12P	—	90	10	130	15000	10
13	M13P	—	80	20	130	15000	10
14	M14P	—	70	30	130	15000	10
15	M15P	—	60	40	130	15000	10
16	M16P	—	50	50	130	15000	10
17	M17P	—	40	60	130	15000	10
18	M18P	—	30	70	130	15000	10

19	M19P	—	20	80	130	15000	10
20	M20P	—	10	90	130	1500	10
21	M21P	—	95	5	120	15000	15
22	M22P	—	90	10	120	15000	15
23	M23P	—	80	20	120	15000	15
24	M24P	—	70	30	120	15000	15
25	M25P	—	60	40	120	15000	15
26	M26P	—	50	50	120	15000	15
27	M27P	—	40	60	120	15000	15
28	M28P	—	30	70	120	15000	15
29	M29P	—	20	80	120	15000	15
30	M30P	—	10	90	110	15000	15
31	M31P	—	95	5	110	15000	20
32	M32P	—	90	10	110	15000	20
33	M33P	—	80	20	110	15000	20
34	M34P	—	70	30	110	15000	20
35	M35P	—	60	40	110	15000	20
36	M36P	—	50	50	110	15000	20
37	M37P	—	40	60	110	15000	20
38	M38P	—	30	70	110	15000	20
39	M39P	—	20	80	110	15000	20

Таблица 6. Показатели на ДПК

№	ПОКАЗАТЕЛ				
	Якост на опън	Удължение на скъсване	Модул на еластичност	Якост на огъване	Специфично обемно съпротивление
	(N/mm ²)	(%)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(Ω.m)
1	11,23	0,35	2244	9,87	9,310.10 ⁷
2	12,01	0,42	2335	10,97	9,089.10 ⁷
3	15,39	0,64	2657	14,91	8,779.10 ⁷
4	18,95	0,76	2822	17,05	8,017.10 ⁷
5	22,04	0,85	2990	19,51	7,567.10 ⁷
6	24,82	0,9	3026	23,62	7,100.10 ⁷
7	26,43	1,03	3179	27,17	6,652.10 ⁷
8	29,8	1,13	3209	30,14	5,941.10 ⁷
9	32,6	1,15	3388	32,44	5,501.10 ⁷
10	34,09	1,19	3589	34,8	4,161.10 ⁷
11	12,08	0,44	2433	12,59	8,986.10 ⁵

12	13,16	0,61	2509	13,15	8,797.10 ⁵
13	17,37	0,86	2802	18,33	7,238.10 ⁵
14	20,52	0,92	2998	20,91	7,850.10 ⁵
15	24,83	0,99	3065	23,99	7,367.10 ⁵
16	27,27	1,1	3170	26,35	6,891.10 ⁵
17	29,03	1,14	3278	29,67	6,211.10 ⁵
18	31,15	1,27	3394	32,09	5,587.10 ⁵
19	35,9	1,34	3419	34,71	5,123.10 ⁵
20	38,31	1,4	3756	36,15	4,764.10 ⁵
21	13,63	0,59	2511	16,17	8,691.10 ⁵
22	14,05	0,68	2727	16,94	8,356.10 ⁵
23	18,74	0,89	2974	20,76	7,990.10 ⁵
24	22,38	0,96	3099	24,56	7,187.10 ⁵
25	27,12	1,06	3200	26,19	6,896.10 ⁵
26	30,51	1,18	3306	28,86	5,282.10 ⁵
27	33,56	1,22	3388	31,19	4,850.10 ⁵
28	35,79	1,35	3507	33,41	4,232.10 ⁵
29	38,47	1,43	3628	36,59	3,706.10 ⁵
30	41,2	1,49	3825	38,49	3,276.10 ⁵
31	15,98	0,73	2767	18,12	8,470.10 ⁵
32	16,68	0,85	2803	18,88	8,165.10 ⁵
33	20,36	0,99	3003	22,45	7,381.10 ⁵
34	24,23	1,04	3254	28,04	6,561.10 ⁵
35	29,84	1,08	3479	29,1	6,033.10 ⁵
36	34,78	1,25	3628	30,65	5,198.10 ⁵
37	36,71	1,35	3923	34,07	4,545.10 ⁵
38	38,05	1,41	4094	37,78	3,799.10 ⁵
39	43,6	1,54	4197	40,74	2,181.10 ⁵

Анализ на резултатите

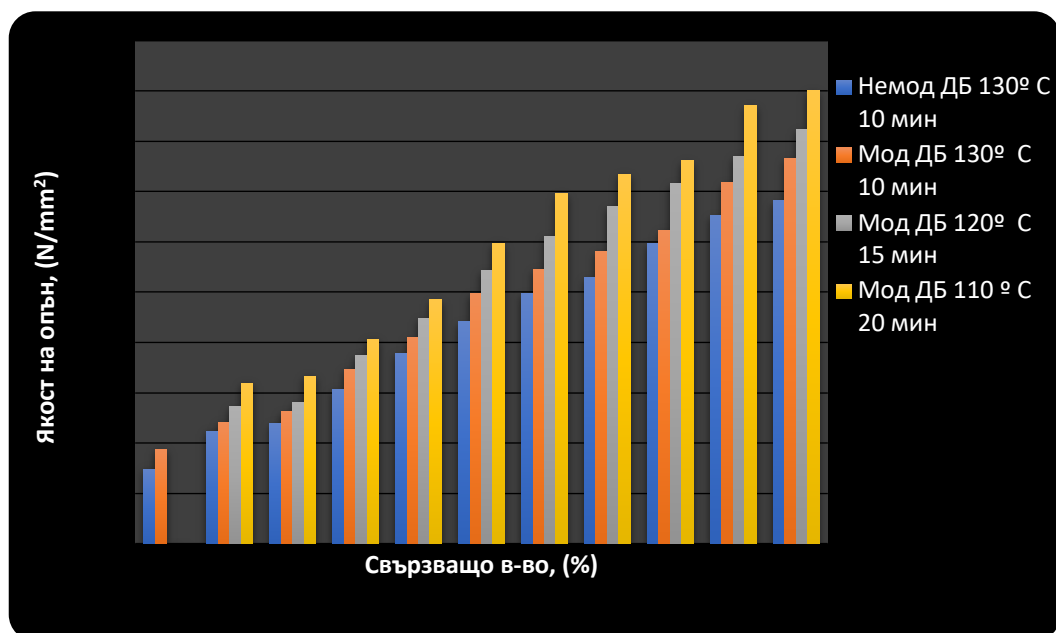
На фигури от 5 до 9 са отразени зависимостите на физико-механичните показатели и специфичното електрическо обемно съпротивление (ρ_v), $\Omega.m$ на ДПК от количеството СВ и температурата на пресоване.

Серия 1 включва ДПК от немодифицирано ДБ и СВ (10 до 90%) при следните условия на пресоване: температура 130⁰C, продължителност 10 минути.

Серия 2 включва ДПК от модифицирано ДБ и СВ (10 до 90%) при следните условия на пресоване: температура 130⁰C, продължителност 10 минути.

Серия 3 включва ДПК от модифицирано ДБ и СВ (10 до 90%) при следните условия на пресоване: температура 120⁰C, продължителност 15 минути.

Серия 4 включва ДПК от модифицирано ДБ и СВ (10 до 90%) при следните условия на пресоване: температура 110⁰C, продължителност 20 минути.



Фиг.5. Зависимост на якостта на опън от % СВ

Данните на фигура 5 показват следните зависимости:

- Якостта на опън при ДПК от немодифицирано ДБ и условия на пресоване - температура 130°C, продължителност 10 минути, се увеличава с увеличаване количеството СВ.

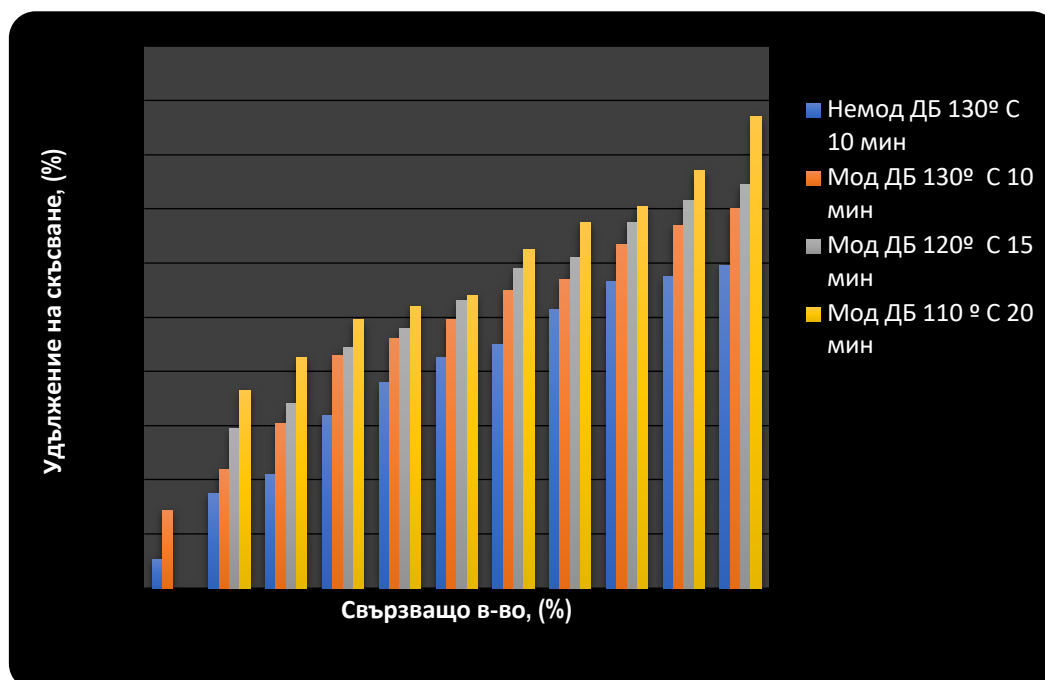
- Якостта на опън при ДПК от модифицирано ДБ при всички варианти на пресоване е по-висока в сравнение с тези от немодифицирано ДБ.

- При едно и също процентно съдържание на СВ, но различни условия на пресоване, якостта на опън се увеличава като най-високи стойности са постигнати при условия на пресоване : температура 110°C и продължителност 20 минути и съдържание на СВ 90%.

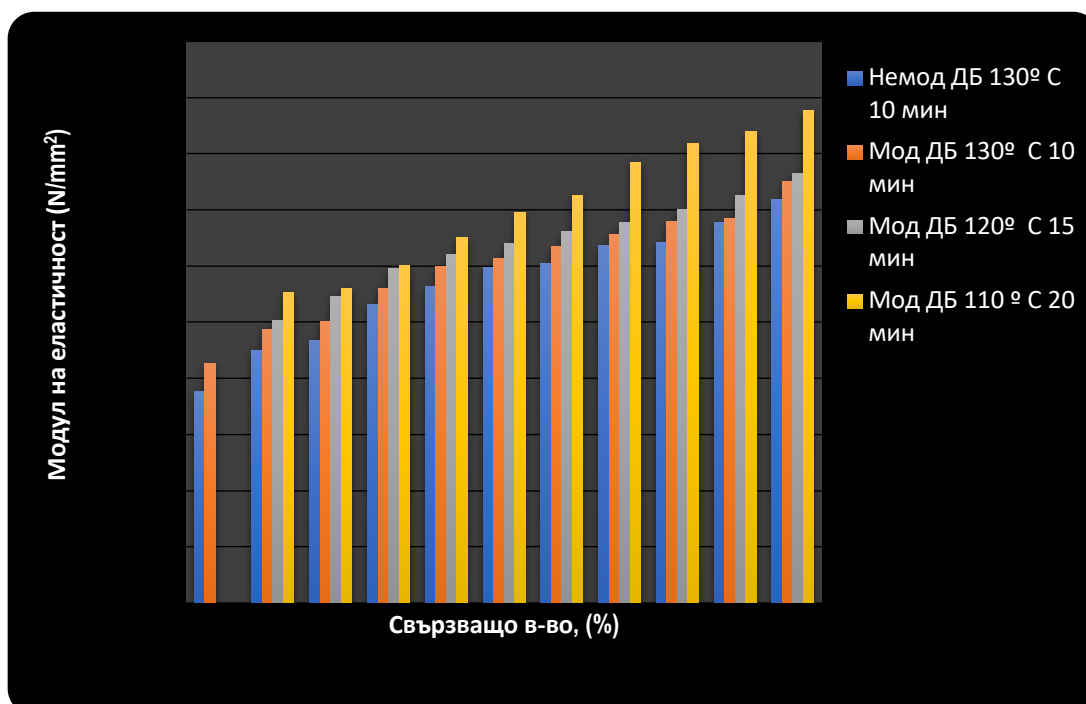
При показателите удължение на скъсване, модул на еластичност, якост на огъване се наблюдават същите зависимости както и при якостта на опън.

Различия обаче се наблюдават при ДПК от немодифицирано и модифицирано ДБ. За отбелязване е, че при серия 4 на ДПК (условия на пресоване: температура 110°C и продължителност 10 минути и съдържание на СВ 90%) показателите удължение на скъсване, модул на еластичност, якост на огъване са най-високи.

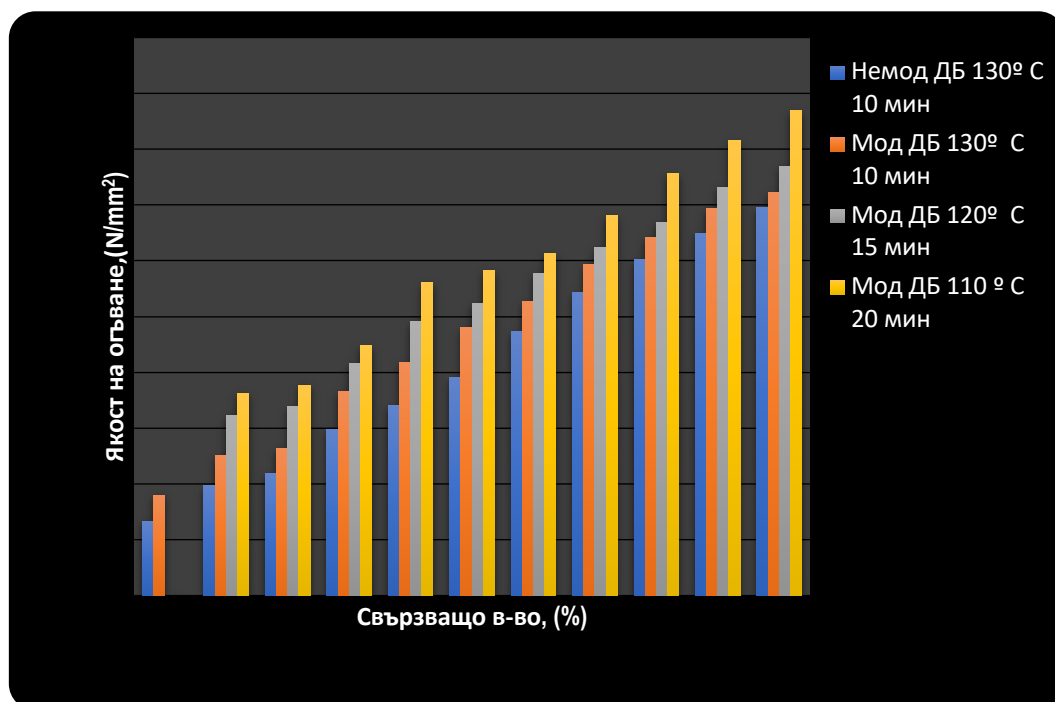
Наблюдава се също, че с увеличаване на количеството на СВ при всички серии на получаване на ДПК физико-механичните показатели се повишават.



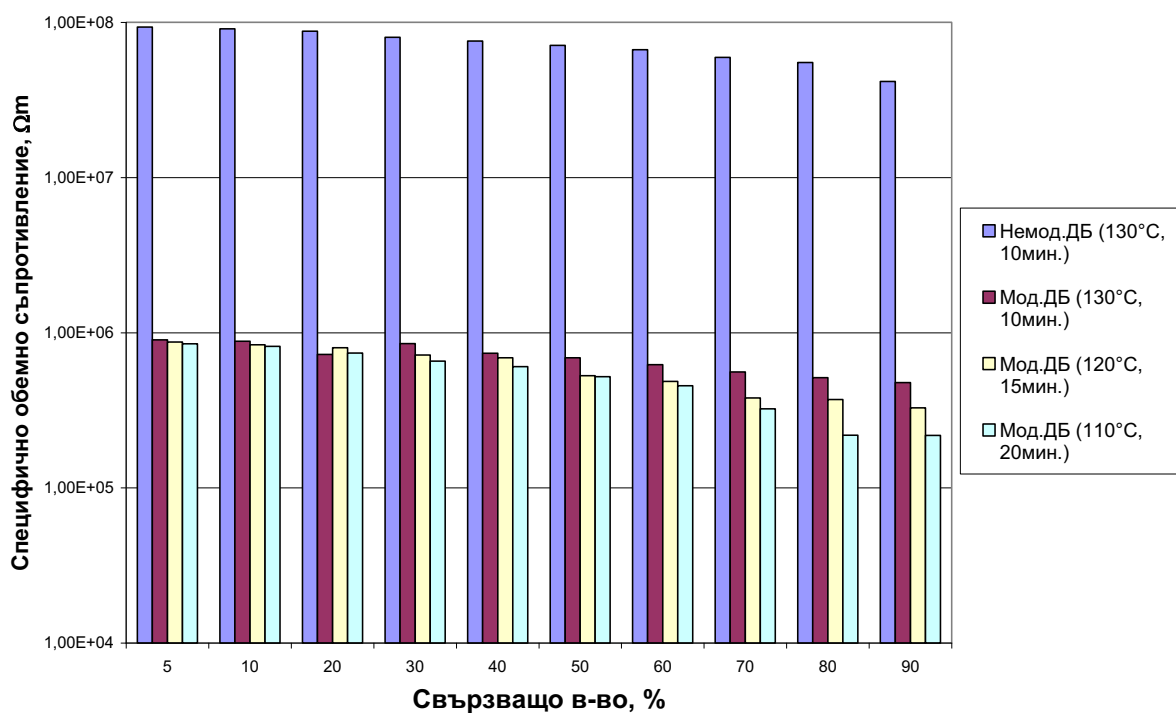
Фиг.6. Зависимост на удължението на скъсване от % СВ



Фиг.7. Зависимост на модула на еластичност от % СВ



Фиг.8. Зависимост на якост на огъване от % СВ



Фиг. 9. Зависимост на специфичното обемно съпротивление от % СВ

От даните на фигура 9 се наблюдават следните зависимости:

- При серия 1 с немодифицирано ДБ и условия на пресоване 130⁰С и времетрае 10мин, специфичното обемно съпротивление намалява незначително с увеличаване процентното съдържание на СВ.

- При серии 2, 3 и 4 с модифицирано ДБ се наблюдава значително намаляване на специфичното обемно съпротивление в сравнение с това при немодифицираното ДБ. За отбелязване е, че най-добри резултати се получават при серия 4.

Най-висока електропроводимост т.е най-ниски стойности на специфичното обемно съпротивление се постига при ДПК получени с модифицирано ДБ 5% и СВ 90% и условия на пресоване 110⁰С и времетрае 20 мин.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основа на проведените изследвания, свързани с разработване и изследване на модифицирани дървесно полимерни композити, могат да се направят следните обобщения и изводи:

- Проведена е модифицираща обработка на дървесно брашно с трикомпонентна купри - редукиционна система и е получен дървесен нанокompозит, съдържащ Cu – 3,21% и S – 1,07%.

- Получени са и са охарактеризирани ароматни полиестерполиоли (АПП) на основата на отпадни полиетилен терефталатни магнитни ленти с метал оксидно покритие по метода на гликолиза.

- Получени са свързващи вещества (СВ) на основа на ароматните полиестер полиоли с p-MDI и са охарактеризирани чрез ДСК.

- Установи се, че за получаване на качествени дървесно полимерни композити (ДПК) е удачно да се използва СВ от АПП, притежаващ следните показатели: вискозитет на осцилация-6360 mPa (s), вискозитет на ротация-5890 mPa (s), хидроксилно число - 325 mgKOH/g, КЧ-число - 0.79 mgKOH/g, тъй като един от пиковите на СВ, характеризиращ реакцията между функционалните групи на ДБ и СВ е при по-ниска температура и в по-широк температурен интервал в сравнение с останалите три полиоли, т.е има най-голяма вероятност за протичане на съответните химичните взаимодействия и следователно получаване на ДПК с високи физико-механични показатели.

- Изготвени са композитни образци от модифицирано и немодифицирано ДБ и уточненото свързващо вещество.

- Проследено е влиянието на температурата, продължителността на пресоване и количеството СВ върху физико-механични показатели на ДПК.

- Установени са оптималните условия за получаване на модифицираните дървесно полимерни композити с високи физико-механични показатели и ниски стойности на електрическото съпротивление т.е. подобрена електропроводимост от модифицираното ДБ, а именно: температура 110⁰С, продължителност 20 минути, и налягане 15000 kg/cm².

Авторите изказват благодарност на Фонд „Научни изследвания”-МОМН за оказаната финансова подкрепа за провеждане на настоящите изследвания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pomagaylo A. Rosijski Chemical Journal 2002; 2:64-73.
2. Jnhui He, Takeshi Watanabe, The Royal Society of Chemistry, 2005, 795-796.
3. Wang L, Brazis P. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1998; 519:257-264.
4. V. Lekova and other. Fibers and Textile 1998; 6: 52-56
5. Lio Yu Ju. Cem. Mater. 1995; 7:1525-1533.
6. Wang L, Rocci-Lane M. J Am. Chem. Soc. 2000; 122:6629-6640.
7. R. Bissessur, D.C. DeGroot, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993, 687-689.
8. M. G. Kanatzidis, Chemical and Engineering News, 1990, 12, 36-54.
9. Tsai H, Schindler L. Chem. Mater. 1997; 9:875-887.
10. Wu C, Marcy H. J. Am. Chem. Soc. 1989; 111; 4139-4141.
11. R. Bissessur, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993, 1582-1585
12. Martin C. Acc. Chem. Res. 1995; 28: 61
13. Lewis L. Chem. Rev. 1993; 93:2693.
14. Y H. Farrah, W.F. Piker, Australian Journal of Chemistry, 1978, 31(7), 1501-1509.