

Modelagem Matemática da Solubilização dos Polímeros Condutores por Meio de Processos Polimeranalógicos

Volodymyr Tkach^{*a}, Vasyl' Nechyporuk^a, Petró Yagodynets^a, Olena Aksimentyeva^b, Ana S. M. Rodrigues Conde^c, Aline M. da Rocha^d, Reza Ojani^e

^aChernivtsi National University, 58012, Kotsyubyns'ky Str., 2, Chernivtsi, Ukraine

^bL'viv National University, 79005, Kyryl and Mefodiy Str., 6, L'viv, Ukraine

^cFaculdade de Ciências da Universidade do Porto, 4169-007, Rua do Campo Alegre, 1021/1055, Porto, Portugal

^dUniversidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Av. Pres. Antônio Carlos, 6687, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brazil

^eUniversity of Mazandaran, 47416-95447, 3rd km. Air Force Road, Babolsar, Islamic Republic of Iran

Article history: Received: 25 September 2014; revised: 31 December 2015; accepted: 04 January 2016. Available online: 31 March 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v8i2.621>

Abstract: The transition of conducting polymer from insoluble to the soluble state by chemical and electrochemical way, experimentally observed, gains its mathematical representation by means of the developed model, which was described and analyzed by means of linear stability theory and bifurcation analysis. It was shown that the influence on the behavior of the system may come not only of strongly acid media and the presence of surfactants, but also of electrophilic substitution and self-doping. Also, the behavior of the system has been compared by the electrosynthesis of conducting polymers, non-accompanied by solubilization.

Keywords: conducting polymers; solubilization; electrophilic substitution; self-doping; stable steady-state

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores, sendo uma das classes de materiais mais estudadas durante as cinco últimas décadas [1-11] atraem mais e mais atenção, o que se deve ao fato de eles serem capazes de combinar as propriedades de plásticos com as de semicondutores e, no caso do forte grau de dopagem, até metais, sendo também fáceis de modificar. Isto dá possibilidade de obter os polímeros condutores com as propriedades programadas e previstas para usar em revestimentos protetores de corrosão, aparelhos eletroquímicos, microcapacitores, materiais de intercalação, sensores e biossensores (sós e em compósitos).

Os polímeros condutores, em sua maioria, são insolúveis na maioria dos solventes [2] e já foi detectado que os polímeros condutores, substituídos pelos grupos ácidos, como -COOH ou -SO₃H, podem ser solúveis em solventes polares. Porém, os monômeros de correspondentes polímeros são difíceis de polymerizar (seja química ou eletroquimicamente), por isso o problema da solubilização por meio de

transformações polimeranalógicas em senso amplo do termo permanece sendo atual.

As transformações polimeranalógicas que podem levar à solubilização do polímero condutor são:

- transformações químicas do polímero (substituição eletrofílica, hidrólise, acidólise, etc);
- transformações eletroquímicas do polímero (por exemplo, paradoxo de politiofeno);
- dopagem adicional;
- entre outras mais.

No trabalho [12] foi descrita a eletropolymerização de benzeno sobre platina em meio fortemente ácido. O rendimento do polímero crescia com o tempo de eletrólise, porém, passados os 25 a 30 minutos de reação, começava a diminuir, haja vista a sobreoxidação que levou à formação de produtos solúveis do sistema quinônico. A solubilização, isto é, foi causada pelo paradoxo de politiofeno.

Outro caso dele foi observado em [13] para o 3-

*Corresponding author. E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

metiltiofeno. Além da sobreoxidação do polímero condutor solúvel, foram observadas as oscilações em corrente no modo galvanostático, ou seja, no sistema ocorreu a instabilidade oscilatória, característica também para alguns outros casos da eletropolimerização de tiofeno, pirrol e indol [14-21].

O caso interessante foi descrito no trabalho [22]. O benzeno foi polimerizado na presença do benzulfato (surfactante sulfonol-40) na solução do ácido sulfúrico com o pH negativo (pH = -1,26). No espectro de infravermelho (IV), além das bandas de absorção, características para o poliparafenileno, foram observadas as outras, em 1396, 1218, 1190 e 596 – 600 cm^{-1} , que podem ser associadas à entrada dos fragmentos do surfactante na cadeia polimérica. No entanto, a intensidade de bandas de absorção, observadas em torno de 650 – 900 cm^{-1} , não dependia da concentração do surfactante, o que podia supor que o surfactante entrasse na macromolécula como dopante.

Tal interpretação dos dados espectrais pode ser considerada aprazível. Contudo, como o polímero entra na substituição eletrofílica (neste caso, na sulfonação) com mais eficiência que o monômero, pode também ocorrer o processo da entrada dos grupos - SO_3H nas posições 2 de alguns anéis monoméricos, o que confirma tanto o fato de o polímero ter estrutura linear, quanto os de posições 1, 2 e 4 dos anéis serem substituídas (as 1 e 4 pelos grupos fenilênicos e a 2 pelo grupo SO_3H). Isto também pode explicar a solubilização, causada pela autodopagem, ou seja, a dopagem pelo grupo substituinte e não pela substância externa, descrita em [2]. Outrossim, como o surfactante usado tem a estrutura semelhante à do monômero substituído pelos grupos - SO_3H , as bandas de adsorção do monômero e do surfactante podem ser associadas à mesma região.

Os dados experimentais podem ser fenomenologicamente descritos de diferentes maneiras, sendo cada interpretação igualmente aprazível. Não obstante, a verossimilhança das interpretações fenomenológicas pode ser posta em questão, porque lhes falta uma forte base teórica, que só pode ser fornecida por um modelo matemático, capaz de descrever adequadamente os processos no sistema. Além disso, o modelo matemático descreve adequadamente não só um sistema concreto, mas também os semelhantes (segundo o terceiro teorema de semelhança). Outrossim, comparação dos modelos matemáticos do mesmo processo em diferentes condições pode dar dicas sobre o porquê exato das

diferenças do comportamento dos dois sistemas. Também, os modelos matemáticos dão explicações exatas às instabilidades que ocorrem nos processos descritos.

Já foram feitas várias tentativas de descrever matematicamente a eletropolimerização de monômeros heterocíclicos por via anódica e catódica [23-36]. O alvo desta pesquisa, que vem como continuação da investigação, descrita nos trabalhos [12, 13, 22-36], é, por meio de um modelo matemático, explicar as instabilidades eletroquímicas e encontrar as condições da sua realização, encontrar as condições que favorecem a melhor eficiência do processo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. O sistema e seu modelo

Para descrever a eletropolimerização potenciostática ($U > U_p$), seguida pela solubilização, realizada por meio da reação polimeranalógica, vamos introduzir as 3 variáveis:

c – a concentração do monômero na camada pré-superficial;

θ_m – a concentração do monômero na superfície, expressa em forma do grau de recobrimento;

θ_p – a concentração do polímero do monômero inicial na superfície, expressa em forma do grau de recobrimento.

Para simplificar a modelagem, supõe-se que:

- o eletrólito de suporte esteja em excesso – destarte podemos menosprezar o fluxo de migração, bem como as despesas do dopante;
- o reator se esteja agitando intensamente – assim podemos menosprezar o fluxo de convecção;
- a distribuição concentracional do monômero na seção 1, dos íons metálicos na seção 2 e do analito na seção 3 na camada pré-superficial seja linear e a espessura da camada, constante e igual a δ .

O monômero entra na camada pré-superficial difundindo a ele do interior da solução e desorvendo-se da superfície e sai da camada adsorvendo para a superfície de eletrodo. Então, a equação do balanço pode ser descrita como

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(v_{-1} - v_1 + \frac{D}{\delta} (c_b - c) \right) \equiv F_1 \quad (1)$$

Sendo v_{-1} e v_1 as velocidades de desorção e adsorção, D o coeficiente da difusão do monômero e c_b a concentração do monômero no interior da solução.

O monômero chega à superfície adsorvendo nela e sai dela desorvendo-se. Ele também se gasta polimerizando-se. A equação do balanço do monômero (eq. 6) na superfície do catodo pode-se descrever como

$$\frac{d\Theta}{dt} = \Gamma_{t,\max} (v_1 - v_{-1} - v_2) \equiv F_2 \quad (2)$$

Sendo $\Gamma_{t,\max}$ a concentração máxima superficial

do monômero e v_2 a velocidade da eletropolimerização dele.

O polímero aparece na superfície durante a eletropolimerização e está transformado, saindo da superfície por meio da solubilização. Deste modo, a equação do balanço do polímero será descrita como:

$$\frac{d\Theta_p}{dt} = \Gamma_{p,\max} (v_2 - v_3) \equiv F_3 \quad (3)$$

Sendo $\Gamma_{p,\max}$ a concentração máxima superficial do polímero inicial e v_3 a velocidade da solubilização.

As velocidades dos processos respectivos podem ser calculadas como:

$$v_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\max 1}}\right) \gamma \exp(a(\theta)) c(1 - \theta_m - \theta_p) \quad (4)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\Gamma_{\max 1}}(1 - \gamma)\right) \exp(-a\theta_m) \theta_m \quad (5)$$

$$v_2 = k_2 \theta_m^x \exp\left(\frac{z_1 F}{RT} \phi_0\right) \quad (6)$$

$$v_3 = k_3 \theta_p f(\theta_p) \exp\left(\frac{z_2 F}{RT} \phi_0\right) \exp(-\beta_1 \theta_p) \text{ (eletroquímica)} \quad (7)$$

$$v_3 = k_3 \theta_p \exp(-\beta_1 \theta_p) f(\theta_p) \text{ (química)} \quad (7')$$

Em que k_1 e k_{-1} são as constantes da adsorção e desorção do monômero, K_1 e K_0 significam as capacidades elétricas das partes da camada pré-superficial que se referem à superfície coberta pelo monômero e à livre, ϕ_1 significa o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero na parte da dupla camada (CED), relativa à parte da superfície coberta pelo monômero e ϕ_0 significa o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero na parte da CED relativa à superfície livre e γ é a constante ($\gamma < 1$) que descreve o grau de modificação da capacidade da CED durante a adsorção, k_2 a constante da reação, x a ordem da reação do monômero, z a quantidade dos elétrons transferidos, F a constante de Faraday, R significa a constante universal da gases e T significa a temperatura absoluta da solução, k_3 a constante da reação da transformação polimeranalógica, f é a função do crescimento autocatalítico da cadeia, a e β_1 são as variáveis que

descrevem a interação das partículas adsorvidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento do sistema eletroquímico será investigado por meio da análise do sistema de equações diferenciais (1-3), reformuladas haja vista as relações algébricas (4-7). A matriz funcional de Jacobi, cujos elementos vêm descritos para o estado estacionário, vê-se como:

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Sendo:

$$\begin{aligned}
 a_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} - \frac{v_1}{c} \right) & a_{12} &= \frac{\partial F_1}{\partial \theta_m} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{v_1}{1-\theta_m-\theta_p} - \alpha_1 v_1 - \alpha_{-1} v_{-1} + \frac{v_{-1}}{\theta} - A(v_1 - v_{-1}) \right) \\
 a_{13} &= \frac{\partial F_1}{\partial \theta_p} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{v_1}{1-\theta_m-\theta_p} \right) - T & a_{21} &= \frac{\partial F_2}{\partial c} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \frac{v_1}{c} \\
 a_{22} &= \frac{\partial F_2}{\partial \theta_m} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(-\frac{v_1}{1-\theta} + \alpha_1 v_1 + \alpha_{-1} v_{-1} - \frac{v_{-1}}{\theta} - k_2 \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0\right) - k_2 x \Theta^{x-1} A \right) \\
 a_{23} &= \frac{\partial F_2}{\partial \theta_p} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left(\frac{v_1}{1-\theta_m-\theta_p} + T - v_2 / f(\theta_p) * \frac{df}{d\theta_p} - T v_2 \right) \\
 a_{31} &= \frac{\partial F_3}{\partial c} = 0 & a_{32} &= \frac{\partial F_3}{\partial \theta_m} = \Gamma_{\max 2}^{-1} \left(k_2 \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0\right) + k_2 x \Theta^{x-1} A \right) \\
 a_{33} &= \frac{\partial F_3}{\partial \theta_p} = \Gamma_{\max 2}^{-1} \left(v_2 / f(\theta_p) * \frac{df}{d\theta_p} + T v_2 + \beta_1 v_3 - T v_3 - \frac{v_3}{\theta_3} \right)
 \end{aligned} \tag{9-17}$$

em que os parâmetros A e T expressam as relações entre os parâmetros superficiais.

Para evitar a aparição das expressões grandes e avaliar com mais eficiência a influência dos diferentes fatores ao comportamento do sistema, introduzimos as novas variáveis, de modo que o jacobiano vai ser descrito como:

$$\frac{2}{\delta \Gamma_{1\max} \Gamma_{2\max}} \begin{vmatrix} -\kappa - X & -\mathcal{E}_1 & -\Lambda_1 \\ X & \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 & \Lambda_1 - \Lambda_2 \\ 0 & \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_3 & \Lambda_2 - \Lambda_3 \end{vmatrix} \tag{18}$$

Usando o critério de estabilidade de Routh e Hurwitz, obter-se-á o requisito de estabilidade sob a forma da inequação $\text{Det } J < 0$, ou:

$$(-\kappa - X)(\mathcal{E}_1 \Lambda_2 - \mathcal{E}_1 \Lambda_3 + \mathcal{E}_2 \Lambda_3 - \mathcal{E}_2 \Lambda_1 + \mathcal{E}_3 \Lambda_2 + \mathcal{E}_3 \Lambda_1) - X(\mathcal{E}_1 \Lambda_2 + \mathcal{E}_1 \Lambda_3 - \mathcal{E}_3 \Lambda_1 + \mathcal{E}_2 \Lambda_1) < 0 \tag{19}$$

Como, ao se abrirem os parênteses, os elementos do segundo adendo se aniquilam, a inequação apresentar-se-á como:

$$(-\kappa)(\mathcal{E}_1 \Lambda_2 - \mathcal{E}_1 \Lambda_3 + \mathcal{E}_2 \Lambda_3 - \mathcal{E}_2 \Lambda_1 + \mathcal{E}_3 \Lambda_2 + \mathcal{E}_3 \Lambda_1) - X(\mathcal{E}_2 \Lambda_3 + \mathcal{E}_3 \Lambda_2) < 0 \tag{19}$$

Haja vista a positividade das variáveis κ e X, a estabilidade do estado estacionário mantém-se pela alta velocidade da difusão e da adsorção, mas isto não é, aliás, pode não ser bastante. A negatividade de Ξ junto

com nulidade de Λ_2 , bem como a negatividade de Λ_1 , junto com a positividade de Ξ_2 definem a interação repelente de partículas adsorvidas, a diferença entre as influências dos dois processos eletroquímicos (eletropolimerização e a possível sobreoxidação) e a não autocatalise da eletropolimerização e garantem a estabilidade de estado estacionário.

A igualdade das influências dos fatores superficiais, eletroquímicos e autocatalíticos à estabilidade do estado estacionários às dos outros implica a instabilidade monotônica, cuja condição é:

$$(-\kappa)(\mathcal{E}_1 \Lambda_2 - \mathcal{E}_1 \Lambda_3 + \mathcal{E}_2 \Lambda_3 - \mathcal{E}_2 \Lambda_1 + \mathcal{E}_3 \Lambda_2 + \mathcal{E}_3 \Lambda_1) - X(\mathcal{E}_2 \Lambda_3 + \mathcal{E}_3 \Lambda_2) = 0 \tag{19}$$

Neste ponto o voltamperograma tem o trecho característico, semelhante à letra “N”, significando que a um valor da corrente são associados os 3 valores do potencial, correspondentes aos 3 estados estacionários, cada qual instável.

O comportamento oscilatório, observado em [13], pode ser causado, como em todos os sistemas da eletropolimerização, pelos fatores superficiais (interação de partículas adsorvidas), eletroquímicos (influências dos processos eletroquímicos à dupla camada) e autocatalíticos, o que matematicamente se descreve pela presença dos elementos positivos na diagonal principal do jacobiano, o requisito necessário para a bifurcação de Hopf.

Há 4 elementos positivos na diagonal principal da matriz que definem as seguintes causas do

comportamento oscilatório:

$E_1 > 0$, no caso da interação atrativa de partículas adsorvidas do monômero;

$-E_2 > 0$, no caso da forte influência do rearranjo da dupla camada, causado pela oxidação de redutores fortes aquando da eletropolimerização;

$A_2 > 0$, no caso do crescimento autocatalítico da cadeia polimérica;

$A_3 < 0$, no caso da interação atrativa de moléculas do polímero condutor resultante e no caso da forte influência do rearranjo da dupla camada, causado pela oxidação de redutores fortes aquando da sobreoxidação.

A ação dos fatores superficial e eletroquímico como a causa do comportamento oscilatório foi observada em [13-15], o que explica as mudanças periódicas da morfologia do polímero condutor, bem como as diferenças de amplitude para os diferentes dopantes.

Casos especiais. Caso a transformação que leva à solubilização seja química, o valor da variável T será nulo e a expressão exponencial será igual a um e as influências desta à dupla camada não serão casos do comportamento oscilatório.

No caso de não haver crescimento autocatalítico, o elemento A_2 levar-se-á à nulidade e o comportamento oscilatório só poderá ser causado pelos dois outros.

Comparando o número de elementos positivos neste modelo com o dos outros modelos que descrevem a eletropolimerização sem solubilização [23-36], concluir-se-á que para o caso da presença da solubilização o comportamento oscilatório é mais provável, haja vista o fato de a atração das moléculas poliméricas, existente no caso da solubilização e quase inexistente nos casos da sua ausência, ser mais uma causa do comportamento oscilatório.

No caso de o monômero possuir acidofobia, adicionar-se-á mais um elemento à equação de balanço da concentração do monômero, cuja aparição leva o estado estacionário à menor estabilidade, o que está de acordo com as observações experimentais.

A modificação do modelo para o caso da presença de surfactantes é análoga à realizada em [26] e [28].

4. CONCLUSÕES

1. No sistema da eletrossíntese do polímero condutor, seguida pela sua solubilização, realizada por meio de reações polimeranalógicas (químicas ou eletroquímicas), a estabilidade de estado estacionário é controlada pelas altas velocidades da difusão do monômero e da sua adsorção e garantida pela repulsão entre as partículas adsorvidas, ausência ou fragilidade de influências da oxidação eletroquímica à dupla camada elétrica e a não autocatálise no crescimento da cadeia polimérica.

2. O comportamento oscilatório neste caso é provável sendo causado, não só pelos fatores superficiais e eletroquímicos que agem nos processos da adsorção, dessorção e eletropolimerização do monômero, mas também os da solubilização e possível sobreoxidação. Também tal comportamento pode ser causado pelo crescimento autocatalítico da cadeia. Assim sendo, a aparição de estruturas dissipativas temporais neste sistema é mais provável (sendo para o paradoxo de politiofeno mais provável que para o caso da modificação química). A sua existência manter-se-á pela difusão do monômero e pela formação da forma final do polímero solúvel.

3. A instabilidade monotónica também é possível para o caso e realizar-se-á no caso da igualdade de influências dos mencionados fatores às dos demais fatores à estabilidade do estado estacionário.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Saboraud, G. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 283. [[CrossRef](#)]
- [2] Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92. [[CrossRef](#)]
- [3] Ojani, R.; Raoof, J. B.; Ahmady, A.; Hosseini, S. R. *Caspian J. Chem.* **2013**, 2, 45. [[Link](#)]
- [4] Ojani, R.; Raoof, J. B.; Hosseini, S. R. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 2402. [[CrossRef](#)]
- [5] Ojani, R.; Raoof, J. B.; Afagh, P. S. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 571, 1. [[CrossRef](#)]
- [6] Timothy, S. A. Part I: Electroreductive polymerization of nanoscale solid polymer electrolytes for three-dimensional Lithium-ion batteries. [Doctoral dissertation.] Fort Collins, United States of America: Department of Chemistry, Colorado State University, 2010. [[Link](#)]
- [7] Brooke, R.; Evans, D.; Hojati-Talemi, P.; Murphy, P.; Fabretto, M. *Eur. Pol. J.* **2014**, 51, 28. [[CrossRef](#)]
- [8] Andrade, V. M. Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol. [Master's thesis.] Porto Alegre, Brazil: Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006. [[Link](#)]
- [9] Tosar-Rovira, J. P. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos modificados de oro:

- polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias, Tesis de Licenciatura en Bioquímica, Universidad de la República, Montevideo, 2008.
- [10] Shu, H. Applications of poly(3-hexylthiophene) thin film as a hydrazine-sensitive chemoresistor. [Master's thesis.] Alabama, United States of America: Faculty of Auburn University, 2006. [[Link](#)]
- [11] Gholami, M.; Ghasemi, M.; Loghavi, M.; Behkami, S.; Ahamdi-Dokht-Faraghe, A. *Chem. Pap.* **2013**, *67*, 1079. [[CrossRef](#)]
- [12] Bodnaryuk-Lupshak, N.; Aksimentyeva, O. I. *Vopr. Khim. Khim. Technol.* **1998**, *50*, 1.
- [13] Aoki, K., Mukoyama, I., Chen, J., *Russ. J. Electrochem.* **2004**, *40*, 319. [[CrossRef](#)]
- [14] Das, I.; Agrawal, N. R.; Ansari, S. A.; Gupta, S. K. *Ind. J. Chem.* **2008**, *47A*, 1798, [[Link](#)]
- [15] Das, I.; Goel, N.; Gupta, S. K.; Agrawal, N. R. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *670*, 1. [[CrossRef](#)]
- [16] Das, I.; Agrawal, N. R.; Choudhary, R.; Gupta, S. K. *Fractals*, **2011**, *19*, 317.
- [17] Ba-Shammakh, M. S. Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection. [Doctoral thesis.] Dharan, Saudi Arabia: Department of Chemical Engineering, King Fahd University of Petroleum and Minerals, 2002.
- [18] Castagno, K. R. L. Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100. [Doctoral thesis.] Porto Alegre, Brazil: Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. [[Link](#)]
- [19] Bazzaoui, M.; Bazzaoui, E. A.; Martins, L.; Martins, J. I. *Synth. Met.* **2002**, *130*, 73. [[CrossRef](#)]
- [20] Liu, A. S.; Oliveira, M. A. S. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2007**, *18*, 143. [[CrossRef](#)]
- [21] Sazou, D. *Synth. Met.* **2002**, *130*, 45. [[CrossRef](#)]
- [22] Bodnaryuk-Lupshak, N.; Aksimentyeva, O. I. *Rev. Roum. Chim.* **2001**, *46*, 175.
- [23] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Ciën. Tecn. Mat.* **2012**, *24*, 54.
- [24] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P.; Hryhoryak, M. *Ciën. Tecn. Mat.*, **2012**, *24*, 50.
- [25] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Tecn. Met., Mat. Min.* **2013**, *10*, 249. [[Link](#)]
- [26] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. *Afinidad*, **2013**, *70*, 73.
- [27] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P.; Kushnir, V. *Afinidad*, **2015**, *72*, 218. [[Link](#)]
- [28] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. I. *Avan. Quím.*, **2013**, *8*, 9.
- [29] Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Yagodynets, P. I. *Georgia Chem. J.*, **2011**, *11*, 387.
- [30] Tkach, V. V.; Nechyporuk, V. V.; Yagodynets, P. I. *Quím. Bras.* **2013**, *7*, 61.
- [31] Tkach, V. V.; Nechyporuk, V. V.; Yagodynets, P. I.; Rusnak, I. S. XXVI Congreso Peruano de Química Mariano Eduardo de Rivero y Ustáriz, Arequipa, Perú, 2012.
- [32] Tkach, V. V.; Nechyporuk, V. V.; Yagodynets, P. I. *Avan. Quím.*, **2013**, *8*, 97.
- [33] Tkach, V. V.; Nechyporuk, V. V. Anais do 11-o Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2011.
- [34] Tkach, V. V.; Nechyporuk, V. V.; Yagodynets, P. I. *et. al.* II. International Conference of Young Scientists "Chemistry Today", Tbilisi, Georgia, 2012, 31.
- [35] Tkach, V. V.; Nechyporuk, V. V.; Yagodynets, P. I. 3rd Portuguese Young Chemists' Meeting, Porto, Portugal, 2012, 176.
- [36] Tkach, V. V.; Nechyporuk, V. V. Anais 2^{do} Congresso Internacional de Corrosão INTERCORR-2012, Salvador, BA, Brasil, 2012.