

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 66.081.6

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорБИРОВАННОЙ
ВОДЫ И ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ В ГИДРОФОБНЫХ
И ГИДРОФИЛЬНЫХ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАНАХ

© 2023 г. С. И. Лазарев¹, Ю. М. Головин¹, Д. Н. Коновалов^{1,*}, Э. Ю. Яновская², Д. А. Родионов¹

¹Тамбовский государственный технический университет,
Советская, 106, Тамбов, 392000 Россия

²Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова,
Островитянова, 1, Москва, 117997 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

В работе методами ИК-спектроскопии НПВО исследованы влияния адсорбированной воды на структурную эволюцию в ПВДФ слое композитных гидрофобной МФФК-3 и гидрофильной МФФК-3Г мембранах. Установлено, что молекулы адсорбированной воды инициируют конформационную перестройку полимерных молекул ПВДФ слоя гидрофильной мембраны, в то же время конформация полимерных молекул ПВДФ слоя гидрофобной мембраны не претерпевает изменения. Проведена деконволюция полос поглощения валентных колебаний ОН-групп с использованием четырех гауссинов. По частотам пиков гауссинов была рассчитана энергия и выполнена классификация Н-связей адсорбированной воды. Показано, что структура адсорбированной воды с энергиями водородных связей $E_{(ОН)} = 42.8$ кДж/моль, энергией $E_{(ОН)} = 35.7$ кДж/моль, $E_{(ОН)} = 17.9$ кДж/моль, $E_{(ОН)} = 14$ кДж/моль представляет собой “кластеры” с тремя или четырьмя Н-связями. Величины энергий $E_{(ОН)} = 17.9$ кДж/моль, $E_{(ОН)} = 10.6$ кДж/моль, $E_{(ОН)} = 16.8$ кДж/моль и $E_{(ОН)} = 14$ кДж/моль отвечают ОН-связям димерных и мономерных молекул воды. Сделан вывод, что структура адсорбированной воды в ПВДФ слое может быть охарактеризована смешенной моделью водородных связей, состоящей из мономерных, димерных молекул и ассоциатов-кластеров с энергиями Н-связей от 10.6 до 42.8 кДж/моль. Сравнительный анализ ИК-спектров НПВО водонасыщенных образцов указывает на то, что молекулы адсорбированной воды в межфазном пространстве ПВДФ “полимер–вода” гидрофобной мембраны не образуют слой связанной воды, а в гидрофильной мембране вода входит в структуру молекул, образуя слой связанной воды.

Ключевые слова: ПВДФ-слой, поверхность, конформация, адсорбированная вода, кластеры, мономеры, димеры

DOI: 10.31857/S0044185623700183, EDN: SYOOBZ

ВВЕДЕНИЕ

Авторы работы [1] разработали эффективный материал для мембранной технологии опреснения воды, где исследована природа их функциональных групп методом ИК-спектроскопии. Данные ИК-спектров диффузного отражения мембран (ИКС-ДО), изготовленных с использованием графена, указывают на низкую дефектность его однослойной графитовой структуры, тогда как мембраны на основе оксида графена помимо графеновых слоев содержат аморфный углерод с sp^3 -гибридизованными атомами и кислородсодержащие функциональные группы (преимущественно карбоксильные и фенольные). Проведенные исследования на разработанном материале по опреснению растворов показал эф-

фективность в 74–80% методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии. Авторы в работе [2] исследовали ИК-спектры регенерированных полиэфирсульфоновых мембран плазменным методом. Выявлено, что плазменный метод является качественным инструментом для регенерации мембран. Регенерация полиэфирсульфоновых мембран осуществлялась при напряжении 2–3.5 кВ, время обработки составляло 3/5/7 мин и трансмембранное давление в рабочей камере колебалось около 26.6 Па. В качестве ИК-спектра служил инфракрасный Фурье-спектрометр IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония), спектральные возможности которого составляли 0.5 см^{-1} . Авторы работы [3] изучали возможность применения метода ИК-спектроскопии для экс-

пресс анализа подлинности исследуемого лекарственного материала. Полученные в спектре частоты, вероятно, считаются характеристическими для определенного вида материала и их можно применять как маркеры спектроскопии. Следует отметить, что установлено образование водородных связей и их характеристики между молекулами биологически активных веществ в исследуемом лекарственном материале методом ИК-спектроскопии. В работе [4] авторы изучали возможность качественного разделения водомасляных эмульсий с использованием масла марки “И-20А” на ультрафильтрационных полисульфонамидных мембранах. В работе [5] авторами приведен качественный анализ результатов по колебательно-спектроскопическим исследованиям. ИК-метод подтвердил, что на основе взаимодействия сорбент-сорбат протекает ионообменная сорбция по реакции протонирования. В работе [6] приготовлены несколько видов анионообменных мембран на основе раствора поли(винилхлорид-со-винилацетата) и анионообменной смолы полистирол-дивинилбензол-хлорид триметиламмония и катионообменные мембраны на основе раствора поли(винилхлорид-сополимер-винилацетата) с измельченной и катионообменной смолой [сульфированный поли(стирол-сополимер-дивинилбензол)]. Качественный анализ изготовленных ионообменных мембран тестировали методами ИК-спектроскопии (идентификации функциональных групп в полимерной цепочке), сканирующей электронной микроскопии (определения морфологии поверхности) и термогравиметрического анализа (для анализа термостойкости). Авторами работы [7] выполнены исследования по состоянию воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранах с различной химической природой. На основании данных термогравиметрического анализа разработан расчет кинетических параметров по дегидратации и десольватации материалов, что позволяет сформулировать вывод о влиянии природы матрицы мембранного материала на состояние воды и спиртов в полимерах.

Роль связанной и капиллярной воды в мембране рассматривается в работе [8], где отмечается, что в полупроницаемой пленке существуют кристаллические и аморфные области. Вода, проникая в аморфные области, взаимодействует водородными связями с функциональными группами полимера. Образовавшийся слой связанной воды имеет упорядоченную структуру и не имеет растворяющей способности. Формирование водородных связей с поверхностными ионами пор в аморфных областях и дефектах кристаллитов мембраны ведет к нарушению надмолекулярной структуры полимерной мембраны.

В работе [9] авторы исследовали структурные группы асфальтенов, извлекаемых из нефти ме-

сторождений Оренбургской области и Северной Бузачи ИК-спектроскопическим методом. ИК-методом получены размеры частиц асфальтенов. Выявлено, что асфальтены из Оренбургской нефти более ароматичны и имеют большие размеры, чем Северной Бузачи. Авторы методом ИК-спектроскопии в статье [10] исследовали влияние химических аналогов ауторегуляторных d_1 -факторов микроорганизмов на конформационные изменения ДНК в пленках при уменьшении их относительной влажности. Проанализировано появление или исчезновение характеристических полос поглощения форм ДНК А и В и определены D_{1088}/D_{1224} , отношение интенсивностей полос симметричных и асимметричных колебаний их фосфатных групп.

Проведенный анализ работ [1–10] показал, что а композиционных пленках налюдаются конформационные изменения, особенно в поверхностном слое. Поэтому целью данной работы является проведение ИК-спектроскопического исследования конформационных изменений в активном слое композиционных мембран МФФК-3 и МФФК-3Г.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являются образцы коммерческих микрофильтрационных мембран МФФК-3 и МФФК-3Г производства ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир [11]. ИК-спектры НПВО регистрировали с применением Фурье-спектрометра (Jasco FT/IR 6700 на приставке НПВО с кристаллом ZnSe (угол отражения 45°) в области частот $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и количеством сканов 32) от воздушносухих и водонасыщенных образцов МФФК мембран со стороны активного слоя. Водонасыщенные образцы исследуемых мембран получали путем погружения в дистиллированную воду и набухания их в течение 24 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из источника [11] известно, что активный слой МФФК мембран сформирован из сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ + ТФЭ) (ПВДФ) на полимерном каркасе из лавсана (ПЭТФ). На рис. 1, 2 (включая вставки 1 для лучшей визуализации) представлены ИК-спектры НПВО воздушносухих (а) и водонасыщенных (б) образцов гидрофобной и гидрофильной МФФК мембран. Область частот от 1800 до 2750 см^{-1} , в которой поглощение отсутствует, были удалены из ИК-спектров, представленных на рисунках. На спектрах (рис. 1, 2) в интервале волновых чисел от 500 до 1500 см^{-1} проявляется ряд интенсивных совпадающих полос максимального поглощения при частотах 620, 836, 883, 1158 и 1396 см^{-1} . Сравнительный анализ с литературны-

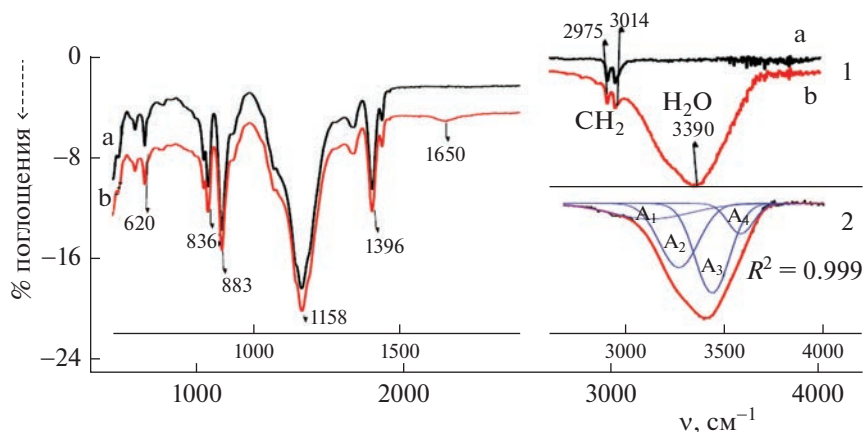


Рис. 1. ИК-спектр НПВО ПВДФ слоя гидрофобной мембраны.

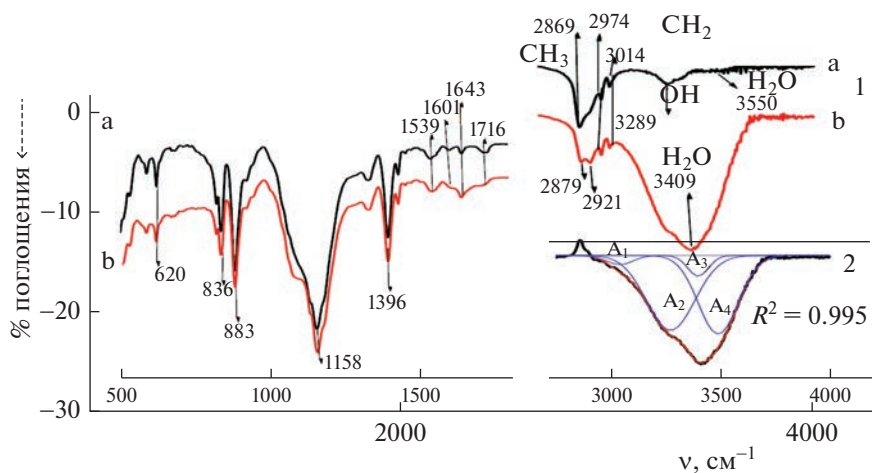


Рис. 2. ИК-спектр НПВО ПВДФ слоя гидрофильной мембраны.

ми данными [12–15] свидетельствует, что характер ИК-спектров НПВО активного слоя мембран соответствует макромолекулам ПВДФ сополимеризованных из мономеров со структурой $\dots[-CF_2-CF_2]_n \dots[CH_2-CF_2]_m \dots$; $n = 0.215$, $m = 0.785$) различной конформации полимерных олигомеров, как “транс–транс”, так и “транс–гош”. Идентификация ИК-полос поглощения, значения частот и основные формы нормальных колебаний групп CH_2 и CF_2 представлены в табл. 1 лишь для одного образца гидрофильной мембраны (частоты образца гидрофобной мембраны совпадают, рис. 1, 2).

Отметим, что если в области частот $500-1500\text{ см}^{-1}$ наблюдается схожесть ИК-спектров воздушносухих образцов гидрофобной и гидрофильной мембран, то заметно различается в интервале частот $1530-1720\text{ см}^{-1}$ для гидрофильной мембраны. Согласно работам авторов [16], которые исследуя химическую структуру карбиноидных фрагмен-

тов дегидрофторированных ПВДФ пленок по данным ИК-спектроскопии установили, что в данном интервале частот проявляются полосы поглощения при частотах 1539 , 1600 , 1643 и 1716 см^{-1} , указывающие на образование сопряженных двойных связей $-C=C$, $C=O$, и концевых этоксигрупп $-O-CH_2-CH_3$ на “скелете” полимерных молекул ПВДФ пленки (рис. 2). Полоса поглощения с $\nu = 1600\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям атомов, сопряженных $C=C$ связей, а $\nu = 1716\text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям карбонильных $C=O$ групп. Однако, частоты $\nu = 1539\text{ см}^{-1}$ ($C-O$) и $\nu = 1643\text{ см}^{-1}$ ($O-H$), скорее всего, проявляются от группы атомов $C-OH$ (енольная форма), вследствие формирования сопряженных связей в процессе дегидрофторирования ПВДФ молекул. Наличие полосы валентных колебаний OH -групп при частоте максимального поглощения $\nu = 3289\text{ см}^{-1}$, свидетельствует дополнительно в пользу химической связи гидроксильных с углерод-

Таблица 1. Частоты (см^{-1}) ПВДФ слоя гидрофильной мембраны и их отнесение

Сухой образец	620	836	883	1158	1396
Водонасыщен. образец	620	836	884	1160	1396
Отнесение, конформация формы колебания	CF_2 транс–гош деформация в плоскости	CH_2 транс–транс деформация изгиба	CF_2 транс–гош ν_s	CF_2 транс–транс ν_{as}	CH_2 транс–транс деформация веерное

ной цепью ПВДФ (рис. 2, вкладка 1). Слабая полоса поглощения при $\nu \approx 3550 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям гидроксильных групп капиллярной воды. Колебания атомов метильной группы (CH_3) C_{3v} -симметрии на ИК-спектре проявляются ассимметричной полосой поглощения с частотой $\nu = 2890 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, вкладка 1).

При сопоставлении ИК-спектров образцов воздушносухой и водонасыщенной гидрофобной и гидрофильной мембран наблюдается практически схожесть полос поглощения как по интенсивностям так и по частотам в области “отпечатков пальцев”. Примечательно, что совпадают частоты и формы полос поглощения метиленовых групп (рис. 1 и 2, вставка 1). Учитывая очевидное, разумно предположить, что между группами CH_2 и H_2O нет водородных связей. Однако, обнаруживается расщепление полосы поглощения метильной группы CH_3 в ПВДФ слое гидрофильной мемbrane на две составляющие с частотами 2879 и 2921 см^{-1} . Подобный факт свидетельствует прежде всего о снижении симметрии CH_3 группы от C_{3v} до, возможно, C_{2v} симметрии, одним из которых является образование водородной связи типа $\text{CH}_3\text{—OH}_2$. Известно, что водородные связи между цепями ПВДФ и водой инициируют конформационную перестройку макромолекул ПВДФ [17]. Поэтому нами были выполнены расчеты соотношений пиковых интенсивностей полос поглощения с $\nu = 883 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 836 \text{ см}^{-1}$ от воздушносухих и водонасыщенных образцов. Выбор данных полос поглощения был сделан, прежде всего, из-за того, что они интерпретируются колебаниями от группы CF_2 и CH_2 атомов полимерных молекул аморфной и кристаллической фаз конкретно находившихся в “транс–гош” и “транс–транс” конформациях [18].

Соотношение $I_{(883 \text{ см}^{-1})}/I_{(836 \text{ см}^{-1})}$ для воздушносухих образцов гидрофобной и гидрофильной мембраны оказалось равным 1.5, а для водонасыщенных – 1.5 и 1.65 соответственно. Т.е. если конформация молекул ПВДФ гидрофобной мембраны остается постоянной под влиянием адсорбированной воды, то в гидрофильной мемbrane

происходят конформационные перестройки молекул ПВДФ с увеличением “транс–гош” формы. Таким образом, можно утверждать, что адсорбированная вода не изменяет молекулярную структуру ПВДФ слоя гидрофобной мембраны, а, напротив, в гидрофильной мемbrane наблюдается изменения структуры на молекулярном уровне. Характерные изменения на молекулярном уровне полимерных молекул в ПВДФ слое водонасыщенных образцов безусловно влияют на структуру адсорбированной воды в поровом и аморфном пространстве активного слоя мембран. Известно, что полосы валентных колебаний ОН-групп в области 3000–3700 см^{-1} наиболее чувствительные к модификации водородной связи [19]. Чем больше смещена полоса в сторону меньших волновых чисел (красный сдвиг), тем более прочной является водородная связь.

Сравнительный анализ формы полос поглощения и частот валентных колебаний ОН-групп показывает, что полоса максимального поглощения для гидрофобной мембраны наблюдается при частоте $\nu = 3390 \text{ см}^{-1}$ (полуширина = 390) ($\Delta\nu = 260 \text{ см}^{-1}$), а для гидрофильной $\nu = 3409 \text{ см}^{-1}$ (полуширина = 401) ($\Delta\nu = 241 \text{ см}^{-1}$), существенно отличающихся от частоты свободных гидроксильных групп (при $\nu = 3650 \text{ см}^{-1}$), что прямо указывает на образования различных полиэнергетических водородных связей. Если Н-связь осуществляется как электростатическим, так и донорно-акцепторным взаимодействиями, то, можно утверждать, в нашем случае, что между молекулами ПВДФ слоя гидрофобной мембраны и молекулами воды водородная связь обусловлена лишь электростатическими взаимодействиями. Т.е. локальное дипольное поле ПВДФ поляризует молекулы адсорбированной воды, вследствие чего, образуются более устойчивые диполь-дипольные взаимодействия молекул воды и полимерных молекул ПВДФ, при этом поле может и ослабить связь Н–О. Это свидетельствует о том, что в межфазном пространстве “полимер–вода” не образуется слоя связанной воды.

В то же время, в ПВДФ слое гидрофильной мембраны формируются водородные связи двух

Таблица 2. Параметры 4-гауссинов деконволюции полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп в ПВДФ слое и значения энергии водородных связей

Мембрана	Номер гауссина	Пиковая частота гауссина, см ⁻¹	Полуширина пика, см ⁻¹	Площадь пика, услов. единиц	$E_{(OH)}$, кДж/моль	% содержания	Вероятное число Н-связей
МФФК-3 Гидрофобная	A ₁	3154	422	770	35.7	21	3.4
	A ₂	3252	181	1040	28.6	27	3
	A ₃	3417	167	1473	16.8	38	2
	A ₄	3559	142	552	14	14	0–1
МФФК-3Г Гидрофильная	A ₁	3055	127	230	42.8	5	4
	A ₂	3263	198	2163	27.9	42	3
	A ₃	3401	120	847	17.9	16	2
	A ₄	3503	170	1879	10.6	37	0–1

типов, как по донорно-акцепторному механизму между CH_3 и H_2O группами, так и по диполь-дипольному взаимодействию молекул воды и электрического поля ПВДФ. Очевидно, под влиянием водородных связей разной природы, упорядочивание молекул адсорбированной воды в сетке Н-связей должно осуществляться различными структурными фрагментами. Поэтому для оценки количества водородных связей между молекулами “вода–вода” или “вода–полимер”, была проведена деконволюция полос поглощения валентных колебаний ОН-групп и рассчитана энергия водородных связей. Деконволюцию выполняли на разностных спектрах после приведения к нулевому уровню и вычитания кривой водносухого из кривой водонасыщенного образцов с применением программы “ORIGIN-7.5”. Форма разностных полос поглощения и результат разложения на четыре гауссина представлены на рис. 1 и 2, вставка 2. Параметры деконволюции и значения энергий представлены в табл. 2. Энергию рассчитывали по уравнению:

$$E_{\text{OH}} = 1/\kappa(v_0 - \nu/\nu_0), \quad (1)$$

где $1/\kappa = 2.625 \times 10^2$ кДж/моль; ν_0 – частота поглощения свободной гидроксильной группой 3650 см^{-1} ; ν – частота поглощения гидроксильной группой, включенная в водородную связь, соответствующая пику гауссина [20].

Из табличных данных следует, что полоса поглощения представляет суперпозицию колебаний ОН-групп молекул H_2O с различным количеством Н-связей. Если за основу взять частоту колебания $\nu_s = 3650 \text{ см}^{-1}$ О-Н групп свободной молекулы воды, для которой число водородных связей $n = 0$, а при максимальном числе водород-

ных связей $n = 4$ в тетраэдрическом окружении молекулы воды ($\nu_s \sim 3150 \text{ см}^{-1}$, “ледяная”). Колебания ОН-групп молекулы H_2O с двумя или тремя водородными связями проявляются, следовательно, в интервале частот $3150\text{--}3650 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, можно оценить структуру, практически, всего объема адсорбированной воды в поровом и аморфном пространствах ПВДФ слоя [21, 22]. В диапазоне спектра A_4 гидрофильной мембраны концентрация мономерных и димерных молекул воды практически в 2 раза больше, но в 2 раза меньше двумерных молекул в диапазоне спектра A_3 по отношению к гидрофобной мембране. В интервале спектра A_2 гидрофильной мембраны содержание молекул воды с сильными водородными связями, которые образуют структуру с тремя Н-связями на молекулу воды в 1.5 раз больше чем в гидрофобной. Область A_1 спектра образца гидрофильной мембраны с 5% концентрацией характеризует поверхность межфазного слоя “полимер–вода” с четырьмя Н-связями и энергией $E_{(OH)} = 42.8$ кДж/моль, а вода относится к “связанному” или клатратному типу. Заметим, что это соответствует количеству концевых этоксигрупп, образованных на полимерных олигомерах при дегидрофтормировании ПВДФ молекул. Область A_1 спектра гидрофобной мембраны при частоте $\nu = 3154 \text{ см}^{-1}$ и полуширине пика равной $\Delta\nu = 422 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о формировании широкой сложной структуры, слоя адсорбированной воды с тремя (возможно и двумя) на границе раздела “полимер ПВДФ–вода” и четырьмя Н-связями “вода–вода” и энергией $E_{(OH)} = 35.7$ кДж/моль. Таким образом, состояние адсорбированной воды может быть охарактеризовано сложным структурным образованием, сформированным из ассоциатов-класте-

ров и мономерных и димерных молекул воды. В наших ранних исследованиях данная модель структуры адсорбированной воды была подтверждена методами ДСК [23].

Определить, какая вода находится в поровом или в аморфном пространствах без дополнительных специальных исследований, однозначно, не представляется возможным. Однако, можно предположить, исходя из размеров межмолекулярного и порового пространств, что молекулы воды с энергиями связи $E_{(OH)} = 17.9$ кДж/моль и $E_{(OH)} = 10.6$ кДж/моль в гидрофильной мембране, а в гидрофобной мембране с $E_{(OH)} = 16.8$ кДж/моль и $E_{(OH)} = 14$ кДж/моль адсорбируются с некоторой вероятностью в аморфной фазе ПВДФ слоя. Структура воды и энергия водородных связей в поровом пространстве зависят от размеров и поверхности пор. Поэтому объем адсорбированной воды в порах, очевидно, характеризуется сложной сетью водородных связей с разными энергиями, от сильных $E_{(OH)} = 42.8$ кДж/моль до средних $E_{(OH)} = 10.6$ кДж/моль молекул и ассоциатов-кластеров с энергиями Н-связей от 10.6 до 42.8 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выполненных исследований и результатов анализа можно сделать следующие выводы:

1. Молекулы адсорбированной воды инициируют конформационную перестройку полимерных молекул ПВДФ слоя гидрофильной мембраны, в то же время конформация полимерных молекул ПВДФ слоя гидрофобной мембраны не претерпевает изменения.

2. Молекулы адсорбированной воды в межфазном пространстве ПВДФ “полимер-вода” гидрофобной мембраны не образуют слой связанной воды, а в гидрофильной мембране вода входит в структуру молекул, образуя слой связанной воды.

3. Структура адсорбированной воды в ПВДФ слое может быть охарактеризована смешенной моделью водородных связей, состоящей из мономерных, димерных молекул и ассоциатов-кластеров с энергиями Н-связей от 10.6 до 42.8 кДж/моль.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20–38–900360).

Исследование выполнено с использованием оборудования научного образовательного центра “Безотходные и малоотходные технологии” и центра коллективного пользования “Получение и применение полифункциональных наноматериалов” Тамбовского государственного технического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сейтжанова М.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 5. С. 494. <https://doi.org/10.15372/KhUR20202550>
2. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В. и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 21. С. 168.
3. Тринева О.В., Рудая М.А., Гудкова А.А. и др. // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. № 4. С. 187.
4. Федотова А.В., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О. и др. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 5. С. 16.
5. Васильева В.И., Голева Е.А., Селеменов В.Ф. и др. // Журн. физической химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 428.
6. Уррам, Салем Р., Гаффар А. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 7. С. 639. <https://doi.org/10.31857/S0424857020060092>
7. Котов В.В., Нетесова Г.А., Перегончая О.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 208.
8. Шиповская А.Б. Фазовый анализ систем эфир целлюлозы-мезофазогенный растворитель. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. С.: Ин-т, 2009. 41 с.
9. Shiryayeva R.N., Kudasheva F.H., Shafigullina D.I. // Chemistry. 2015. № 3(34). P. 20.
10. Davydova O.K., Deryabin D.G., Registan G.I. // Microbiology. 2007. V. 76. P. 266.
11. Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/catalog/show/> (дата обращения: 07.02.2022).
12. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
13. Medeiros K.A.R., Rangel E.Q., Sant'anna A.R. et al. // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles. Institut Français du Pétrole (IFP). 2018. V. 73. P. 48. <https://doi.org/10.2516/ogst/2018058>
14. Cai X., Lei T., Sun D. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 15382. <https://doi.org/10.1039/c7ra01267e>
15. Мавринская Н.А., Лесин Л.А., Баумгартен М. и др. // Вестник ЮУрГУ. 2008. № 7. С. 80.
16. Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Песин Л.А. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 8. С. 80.
17. Li Q., Zhao J., He B. et al. // APL Materials. 2021. V. 9. P. 010902. <https://doi.org/10.1063/5.0035539>
18. Ким К.Дж., Рейнольдс Н.М., Хсу С.Л. // Макромолекулы. 1989. № 22. С. 4395.
19. Водородная связь / под ред. Соколова Н.Д. М.: Наука, 1981. 288 с.
20. Юхевич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. Москва: Наука, 1973. 196 с.
21. Chaplin M. WATER. 2009. V. 1. P. 1.
22. Popescu C.M., Singurel G., Popescu M.C. et al. // Carbohydr. Polym. 2009. V. 77. P. 851.
23. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 534.