

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.081.6

ТРАНСФОРМАЦИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В КОМПОЗИЦИОННЫХ
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ
И ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАНАХ

© 2021 г. С. И. Лазарев^{а,*}, Ю. М. Головин^а, Д. А. Родионов^а

^а Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

*e-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 16.02.2021 г.

Принята к публикации 17.02.2021 г.

Приведены результаты исследования активного и дренажного слоев композитных ультрафильтрационных полисульфоновых и полиэфирсульфоновых мембран методами термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа для воздушного состояния и после воздействия трансмембранного давления и диффузия пермеата. Отмечено, что на кривых ТГ и ДСК образцов мембран, наблюдаются термические эффекты полимерных слоев в композиционной мембране. В интервале температур от 32 до 240°C проявляются термические свойства лавсана (ПЭТФ), а от 240 до 450°C свойства полисульфононов. Деконволюция эндотермических пиков показала, что пик при $T_c = 64.1^\circ\text{C}$ соотносится с температурой расстеклования, а пик при $T_{пл} = 188.4^\circ\text{C}$ – с плавлением кристаллитов ПЭТФ в соответствии с эмпирическим “правилом двух третей”: $T_c \approx 2/3 T_{пл}$. От $T = 450^\circ\text{C}$ начинается деградация макромолекул как ПЭТФ, так и полисульфононов. Показано что трансмембранное давление и диффузия воды изменяют химический состав лавсана ~50% от его массы в результате гидролиза. Рентгеновское сканирование при $2\theta \approx 17.5^\circ$ активного слоя мембран свидетельствует об аморфной структуре полисульфононов. Смещение угла дифракции в сторону больших углов $2\theta \approx 19.24^\circ$ для ПС указывает на увеличение плотности упаковки макромолекул в аморфных образованиях рабочего образца. Сделан вывод, что для полиэфирсульфона при $2\theta \approx 17.34^\circ$ плотность упаковки уменьшается.

Ключевые слова: трансформация, надмолекулярная структура, поверхностные слои мембраны, деградация, диффузия пермеата, аморфная фаза

DOI: 10.31857/S0044453721100150

Исследования влияния трансмембранного давления и диффузии пермеата на трансформацию надмолекулярной структуры поверхностных слоев ультрафильтрационных мембран в процессе их эксплуатации в настоящее время являются актуальной задачей. Авторы работы [1] исследовали половолоконные мембраны производства Duou Chemical, с помощью метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии исследовались состояния отработанных ультрафильтрационных мембран, работавших в производственных условиях более трех лет. На основе полученных спектров образцов обосновано предположение о необратимости загрязнений мембран железобактериями. В работе [2] были получены серии новых мембран, для исследования термического поведения мембран применялся метод ДСК. Результаты показали высокую термическую стабильность, а также единственную температуру стеклования

всех приготовленных мембран. Результаты рентгеноструктурного анализа показал усиленную аморфную природу изготовленных мембран. Авторами [3] предложен экспресс-метод синтеза поверхностно-модифицированных мембранных композитов, обеспечивающий получение неоднородных материалов, проявляющих эффекты блокировки транспорта ионов и молекул растворителя. Исследования ДСК, ТГА, показало, что полианилин находится в форме эмеральдина, а на границе ароматических цепей полианилина и сульфогрупп исходной мембраны вода находится в структурированном состоянии за счет образования интерполимерных комплексов. В работе [4] авторы провели сравнительные исследования физико-химических параметров и транспортных свойств полимеров гетероароматической структуры: полибензоксазинонида (ПБОИ) и его гидролитически стабильного форполимера –

Таблица 1. Качественные показатели исследуемых пленок

№	Показатель	Ультрафильтрационная полисульфовая мембрана	Ультрафильтрационная полиэфирсульфовая мембрана
1	Внешний вид	Полимерные полупрозрачные или белого цвета пленки на основе политетрафторэтилена, материал трубки: стекло-угле- или органопластик	
2	Толщина подложки пленки, мкм	3–5% от толщины мембраны	
3	Толщина активного слоя пленки, мкм	180.0–210	
4	Приблизительная молекулярная масса задерживаемых веществ, кД	30	20

имидсодержащей полиамидокислоты (ПИ-ПАК). Преобразование ПИ-ПАК в ПБОИ увеличивает температуру стеклования и плотность полимера, что приводит к уменьшению доли свободного объема. Исследования, приведенные в работе [5], посвящены намыву полимерных гибридных мембран на основе полфинилоксида с включением в матрицу звездообразного модификатора. Результаты исследований показали, что включение звездообразного полистирола в матрицу Поли (2,6-диметил-1,4-фениленоксид) улучшает эффективность разделения выбранных пар газов, повышая селективность по сравнению с не модифицированной мембраной. Авторами работы [6] проведена оценка состояния воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранах различной химической природы. На основании результатов термогравиметрического анализа сделан расчет кинетических параметров процессов дегидратации и десольватации мембран. Сделан вывод о влиянии матрицы мембран на состояние воды и спиртов в них. В исследованиях, представленных в работе [7] исследована гидратация гетерогенных катионообменных мембран Fumaser FTSM и анионообменных мембран Fumaser FTAM в водородной и гидроксильной формах. Методом термогравиметрии установлено, что сорбция тирозина и применение мембран в электролизе вызывают уменьшение гидратации мембраны и, следовательно, оказывают существенное влияние на массоперенос аминокислоты. Авторами [8] были разработаны гибридные мембраны на основе поливинилового спирта, модифицированного металлорганическим каркасным полимером UiO-66(NH₂)-ЭДТА. Изменение в полимерной матрице было исследовано с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа в пределах от 40 до 600°C. Авторами установлено, что введение суспензии МКОП в поливиниловый спирт приводит к улучшению термодинамических свойств и увеличивает стабильность мембран. В работе [9] авторы синтезировали анионообменные мембраны на основе полиа-

нилины, методом термогравиметрии была установлена потеря массы между 60 и 270°C объясняется удалением влаги, остатков растворителя – метилэтилкетона и летучих примесных компонентов. Вторая потеря массы между 270 и 360°C может быть отнесена за счет удаления хлористого водорода и деацетификации PVC-VA. Она приводит к образованию полиена, который далее разлагается при 400–580°C до молекул с меньшим молекулярным весом.

Выполненный анализ работ [1–9] по оценке надмолекулярной структуры поверхностных слоев мембран методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и рентгеноструктурного анализа, позволили оценить значимость поверхностных слоев на процесс мембранного разделения растворов и их зависимость от кинетических параметров и диффузии пермеата. Таким образом, целью данной работы является анализ влияния трансмембранного давления и диффузии пермеата на трансформацию надмолекулярной структуры поверхностных слоев и порового пространства композиционных ультрафильтрационных мембран, выполненных из полиэфирсульфонного и полисульфонного материала с подложкой из лавсана методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и рентгеноструктурным анализом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультрафильтрационные мембраны выполнены из полисульфона и полиэфирсульфона с материалом подложки лавсана, тип элемента БТУ 05/2 (производитель ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир) [10, 11]. Качественные характеристики исследуемых композиционных ультрафильтрационных мембран представлены в табл. 1.

Для исследования структурных изменений в процессе эксплуатации композитных мембран были использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и рентгеноструктурного анализа

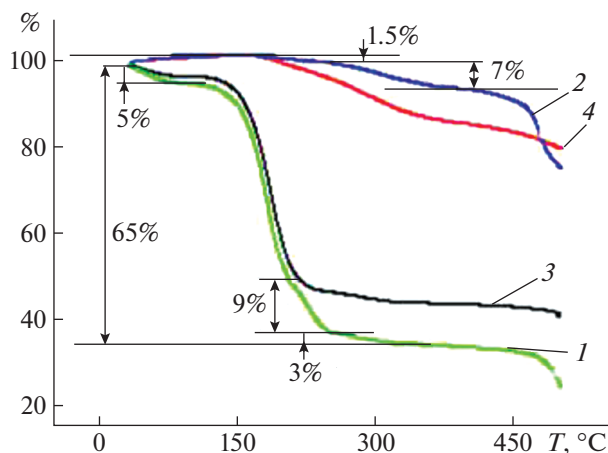


Рис. 1. Термогравиметрические кривые: 1 – воздушносухой образец ПС-мембраны, 2 – рабочий образец ПС-мембраны, 3 – воздушносухой образец ПЭСФ-мембраны, 4 – рабочий образец ПЭСФ-мембраны.

(РСА). Экспериментальные исследования по ТГ проводились на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (выпускаемый фирмой “Netzsch Geratebau GmbH” (Германия)), работающем в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, воздушная атмосфера. Для ДСК исследований нагрев осуществлялся от 30°C до 500°C , скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, среда – воздух, предельный интервал температур $20\text{--}1400^\circ\text{C}$, нагревание проводили в тиглях из Al_2O_3 . Рентгеновское сканирование выполняли при разных углах источника излучения и детектора (примерно от $2\theta = 10$ до 40 град), а затем объединяли полученные сканы в одну дифрактограмму. Протокол экспериментальных данных ТГ, ДСК и рентгеноструктурных исследований импортировался в программное обеспечение Origin 7.5 для дальней-

шего анализа и определения кинетических параметров процесса трансформации надмолекулярной структуры [12–14].

Рабочие образцы ультрафильтров с материалом мембран из полиэфирсульфона и полисульфона получали на трубчатой ультрафильтрационной установке, схема установки и методика проведения исследований подробно описана в работе [15]. Микрофотографии поверхности активного слоя мембран выполнены с применением Thermo Scientific DXR Raman Microscope в 100-кратном увеличении [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты термического анализа УФ-мембраны в неизотермическом процессе в атмосфере воздуха, представлены на рис. 1, 2 и табл. 2. Прежде всего отметим что на кривых ТГ и ДСК образцов мембран, наблюдаемые термические эффекты в сочетании с имеющими данными в литературе [17–19], отражают не суммарный, а индивидуальный характер полимерных слоев в композиционной мембране. В интервале температур от 32 до 240°C проявляются термические свойства лавсана (ПЭТФ), а от 240 до 450°C – свойства полисульфонов.

Значения температур в точках перегиба кривых ТГ и ДСК выделены на рис. 1 и 2. Принимая во внимание структурную организацию лавсана, как аморфно-кристаллическую с характерными температурами стеклования (T_g) и кристаллизации ($T_{пл}$), для доказательства отсутствия взаимного влияния кополимеров была проведена деконволюция эндотермических пиков при $T_m =$

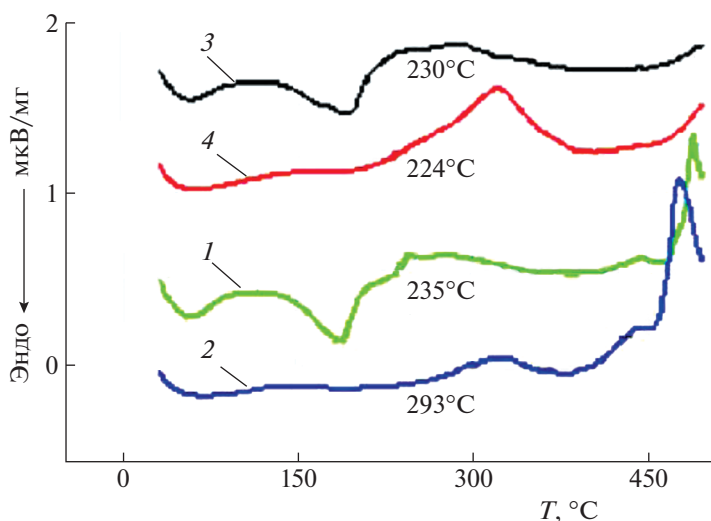


Рис. 2. ДСК-кривые. Обозначения см. рис. 1.

Таблица 2. Основные параметры термодеструкции УФ-мембран при неизотермическом нагревании (Δm – потеря массы)

Мембрана	Первый этап деструкции			$T_c, ^\circ\text{C}$	Второй этап деструкции начало $T, ^\circ\text{C}$
	начало $T, ^\circ\text{C}$	конец $T, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$		
ПС сух	100	235	62	235	~475
ПС раб	225	375	~7	293	~385
ПЭСФ сух	100	230	51	230	~480
ПЭСФ раб	195	375	~14	224	~385

= 57°C и при $T_m = 195^\circ\text{C}$ на кривых ДСК. Результаты деконволюции эндотермических пиков, представлены вкладками на рис. 3.

Проведенные вычисления показали, что пик при $T_c = 64.1^\circ\text{C}$ (рис. 3а) соотносится с температурой расстеклования, а пик при $T_{пл} = 188.4^\circ\text{C}$ (рис. 3б) с плавлением кристаллитов ПЭТФ в соответствии с эмпирическим правилом – “правило двух третей”: $T_c \approx (2/3)T_{пл}$, которое выполняется для всех полимеров [17, 18]. Два пика при $T = 173.9$ и 223°C соответствуют поглощенной энергии, затраченной на испарение низкомолекулярных олигомеров из объема лавсановой (ПЭТФ) подложки [13, 20]. Далее от $T = 450^\circ\text{C}$ начинается деструкция макромолекул как ПЭТФ, так и полисульфонов [21]. Значительная схожесть кривых ТГ и ДСК, свидетельствует об одинаковых физико-химических процессах, происходящих в образцах мембран при воздействии теплового поля. Поэтому влияние температуры на деструкцию кополимеров рассмотрим на примере ПС-мембраны, фазовый состав которой составляет ~10% (% содержания полисульфона (активный слой) к массе дренажного слоя (ПЭТФ)). Отметим, что на ТГ-кривой в температурном интервале $\Delta T \sim 32\text{--}85^\circ\text{C}$ испаряется ~5% массы воздушносухо-

го образца, которая, очевидно, связана с удалением влаги и мелкодисперсных фрагментов, осажденных на поверхности мембраны. Дальнейшее повышение температуры – первая стадия деструкции в интервале от $T \approx 100^\circ\text{C}$ до $T \approx 325^\circ\text{C}$ уменьшает массу образца \approx до 62%. При этом обращают на себя внимание два излома на кривой ТГ (рис. 1, кривая 1) при температуре $T \approx 200^\circ\text{C}$ и $T \approx 246^\circ\text{C}$ с потерей массы в данном интервале температур ~9%. На этой стадии термодеструкции ПЭТФ в присутствии кислорода воздуха происходит, согласно литературным данным [22], деструкция низкомолекулярных сополимеров, вызванная разрывом сложноэфирных связей и образованием кислотных фрагментов фталевой кислоты и набора углеводов различной химической природы. Затем происходит медленное уменьшение массы образца до $T \sim 325^\circ\text{C}$ с ~3% потерей, которую, вероятнее всего, можно отнести к процессу деструкции межфазного слоя композитной мембраны. На ДСК-кривой этот процесс сопровождается экзотермическим эффектом (рис. 2).

Далее ТГ-кривая выходит на “плато высокоэластичности” до температуры $T \sim 450^\circ\text{C}$. Плато, свидетельствует, как минимум, о не высоких молекулярных массах полимера. Выше $T > 450^\circ\text{C}$ наблюдается начало второй стадии деструкции ПЭТФ, при которой происходит разрыв связей в концевых группах $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ алифатической части молекулярной цепи [23] и выход летучих низкомолекулярных фрагментов. В пользу данных предположений свидетельствуют выполненные расчеты энергии активации по кривым ТГ согласно методам [24].

Слабоинтенсивные процессы, которые наблюдаются на кривой ДСК (рис. 2) после точки перегиба относительно базовой линии при $T = 230^\circ\text{C}$, характерной для температуры стеклования, исходя из соотношения объемов активного и дренажного слоев, следует соотнести с процессами, происходящими в активных слоях полисуль-

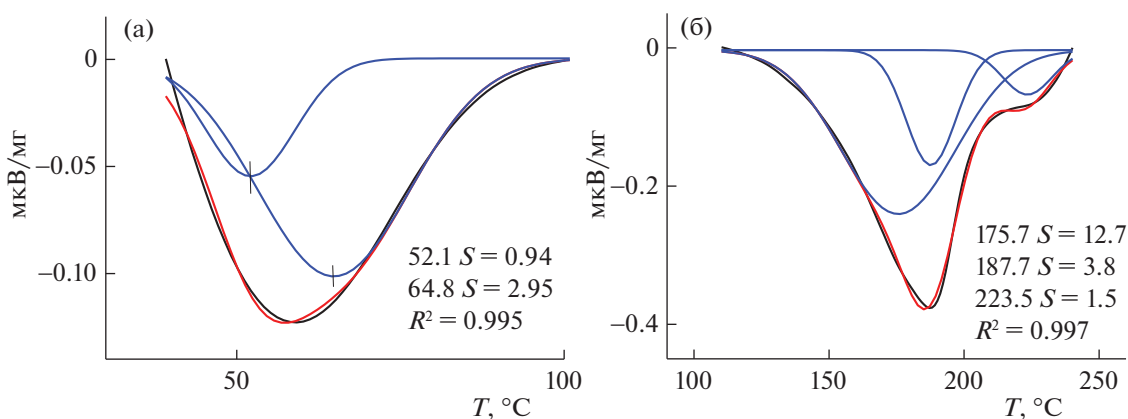


Рис. 3. Деконволюция эндотермических пиков: а – при $T_m = 57^\circ\text{C}$, б – при $T_m = 195^\circ\text{C}$.

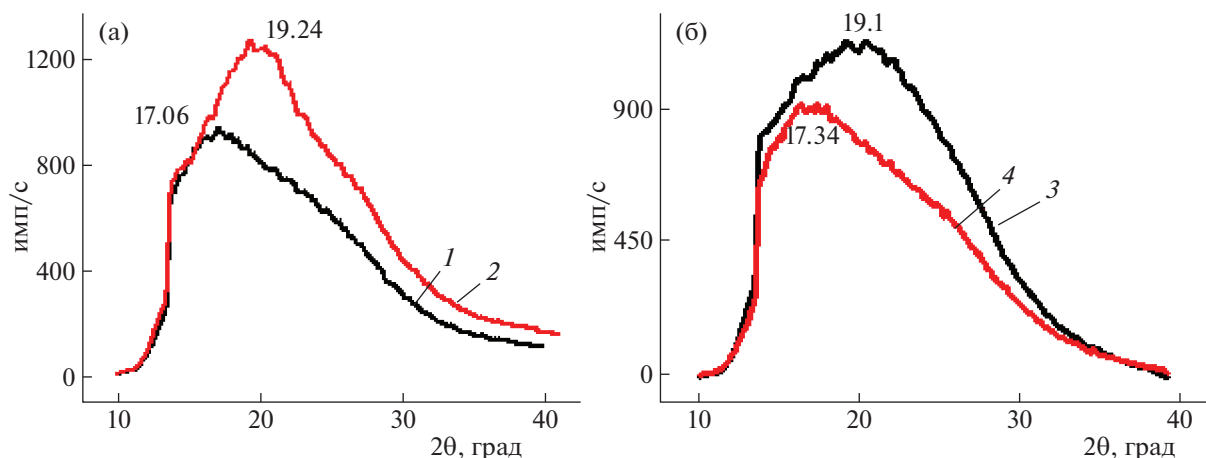


Рис. 4. Рентгенограмма образцов мембран для воздушносухого и рабочего образцов: а – полисульфон, б – полиэфирсульфон; остальные обозначения см. рис. 1.

фонов. Заметим, что после температуры расстеклования проявляется экзотермический пик при $T_{\max} \approx 275^\circ\text{C}$ и продолжающийся до $T = 335^\circ\text{C}$. Затем в интервале температур от $T = 335^\circ\text{C}$ до $T = 425.5^\circ\text{C}$ наблюдается слабый эндотермический пик при $T_{\max} = 375^\circ\text{C}$. Причиной такого поведения тепловых эффектов может быть начинающийся процесс упорядочения структуры с переходом ее в полукристаллическое состояние, которое при повышении температуры вызывает разупорядочение надмолекулярной структуры в объеме полисульфона через стадии мезоморфизации и изотропизации переходя в стадию последующего разложения от $T = 425.5^\circ\text{C}$. Для ПС и ПЭСФ (полиэфиров) деструктивный процесс начинается с $380\text{--}410^\circ\text{C}$, а активная деструкция полиэфиров наблюдается при температуре выше 450°C [22, 25].

Характерной особенностью для рабочих образцов является медленный процесс потери массы $\sim 6\text{--}11\%$ в интервале температур от $T \sim 200^\circ\text{C}$ до $T = 375^\circ\text{C}$, который вероятнее всего можно связать с удалением связанной воды. Кроме этого, на кривой ТГ от $T = 32^\circ\text{C}$ до $T = 175^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение массы порядка $\sim 4\%$, свидетельствующее об окислительных процессах органических остатков молочной сыворотки в активном слое. Последующее увеличение температуры от $T = 375^\circ\text{C}$ и выше приводит к деградации полимерных молекул лавсана и полисульфона. Таким образом, сравнивая кривые ТГ сухих и рабочих образцов мембраны можно утверждать, что температурное поле, трансмембранное давление и диффузия воды изменяют химический состав дренажной подложки из лавсана практически на 50% от массы образца, но с различным механизмом деструкции. Температурное поле деструктурирует низкомолекулярные олигомеры с последующим процессом окисления, а трансмембран-

ное давление и диффузия пермеата производят деструкцию олигомеров в результате гидролиза и последующего вымывания терефталевой кислоты [21, 23]. Следовательно, можно утверждать, что ультрафильтрационный процесс совершенствует структурную организацию, увеличивая молекулярную гомогенность, состава лавсана.

Трансформация надмолекулярной структуры аморфных образований в активном слое из полисульфонов наглядно проявляется на кривых ДСК по изменению температуры стеклования. Температура стеклования для полисульфона мембраны увеличилась по сравнению с воздушносухим образцом с $T_c = 235$ до 293°C , а для полиэфирсульфона мембраны уменьшилась с $T_c = 230$ до 224°C (рис. 4). Отмеченные факты, прежде всего, (при неизменности химического состава) свидетельствуют об изменениях подвижности макромолекул полисульфонов. Очевидно, при диффузии пермеата, возникающие водородные связи с активными группами полимера в первом случае делают макромолекулы более подвижными, а во втором – более жесткими, вследствие чего изменяется свободный объем в активном слое. Напомним, увеличение расстояния между макромолекулами понижает T_c полимера и напротив, уменьшение расстояния повышает T_c [26]. В пользу данного предположения свидетельствует полное совпадение с данными по рентгеновскому рассеянию (рис. 4. и табл. 2).

На рентгенограмме образцов представленных на рис. 5 полученной от активного слоя мембран по методу “на отражение” регистрируется широкий рефлекс при $2\theta \approx 17.5$ град, что, указывает на аморфную структуру полисульфона [27].

Данные по интегральным интенсивностям рефлексов, их характеристикам приведены в табл. 3. Из табличных данных следует, что для мембран из полисульфона наблюдается увеличение инте-

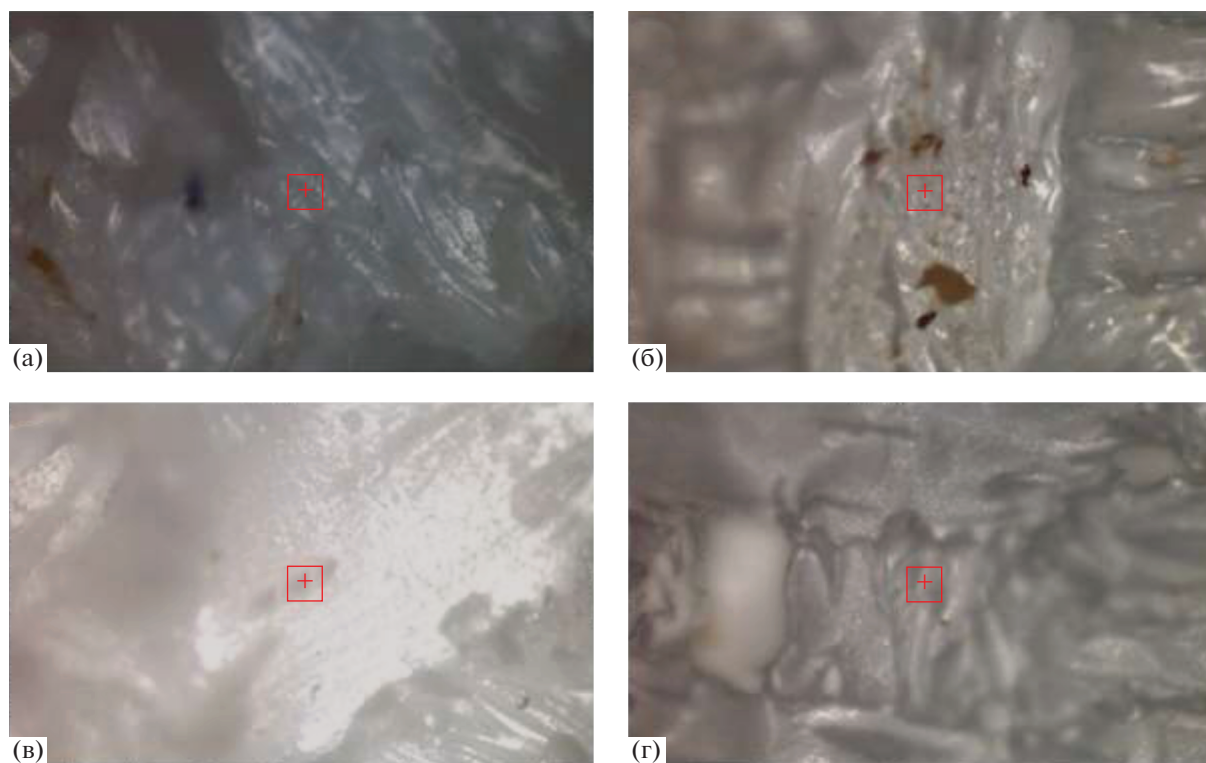


Рис. 5. Микрофотография композитных ультрафильтрационных мембран: а – полисульфон воздушносухого образца; б – полисульфон рабочего образца; в – полиэфирсульфон воздушносухого образца; г – полиэфирсульфон.

гральной интенсивности, а пик рефлекса смещается в сторону больших углов, что обусловлено увеличением плотности упаковки макромолекул в аморфных образованиях рабочего образца. Последнее, в свою очередь, усиливает интенсивность межмакромолекулярных взаимодействий и, как следствие, снижает подвижность макромолекул. Для полиэфирсульфона, напротив, структура аморфной фазы испытывает разрыхление, что способствует увеличению подвижности макромолекул.

Известно, что полукристаллические полимерные волокна или изделия на молекулярном уровне состоят из высокоупорядоченных кристаллических сегментов, разделенных относительно неустойчивыми аморфными областями [28, 29]. На рис. 5 представлены микрофотографии полимерных поверхностных слоев мембран (увеличение в 100 раз). Анализ оптических изображений образ-

цов ультрафильтрационных мембран ПС и ПЭСФ (воздушносухих и рабочих образцов), полученных до и после действия трансмембранного давления, показывает морфологические особенности в различных областях поверхности, т.е. наблюдается “уплотнение волокон”. Поэтому при работе мембраны ПС и ПЭСФ на подложке с микроскопическими пустотами в мембранных установках при действии трансмембранного давления активный слой может изменять свою структуру, что, вероятно, может привести к снижению или увеличению доли кристаллических или аморфных областей в активном слое мембраны. То есть при равных условиях в первом случае активный слой будет вести себя как постоянно изменяющийся цепной полимер, а во втором случае он будет вести себя намного стабильнее, что присуще цепным полимерам, работающим под постоянным трансмембранным давлением на равномерных подложках [28, 29].

Таким образом, выполненные исследования по трансформации надмолекулярной структуры слоев в композиционных УФ-полисульфонных и полиэфирсульфонных мембранах методами термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа позволяют сделать следующие выводы.

1) На кривых ТГ наблюдаются индивидуальные термические эффекты полимерных слоев

Таблица 3. Данные по интегральным интенсивностям рефлексов (S – площадь пика)

Мембрана	2θ , град	β , град	S
ПС сух	17.06	13.0	11596.9
ПС раб	19.24	13.46	15482.9
ПЭСФ сух	19.1	14.0	15516.3
ПЭСФ раб	17.34	13.06	11838.3

композиционных мембран. В интервале температур от $T = 32$ до 240°C проявляются термические свойства лавсана (ПЭТФ), а от $T = 240$ до 450°C свойства полисульфонов. Кривые ДСК отражают, что температура стеклования для полисульфона мембраны увеличилась по сравнению с воздушносухим образцом с $T_c = 235$ до 293°C , а для полиэфирсульфона мембраны уменьшилась с $T_c = 230$ до 224°C ;

2) Трансмембранное давление и диффузия пермеата через УФ-мембраны разрушает структуру олигомеров дренажного слоя (ПЭТФ) с последующим вымыванием низкомолекулярных фрагментов до 50% от массы образца и меняет надмолекулярную структуру активного слоя. Упаковка, макромолекул в аморфных образованиях активного слоя для мембраны ПС, согласно рентгеновским исследованиям, более плотная, чем для мембраны ПЭСФ. Микрофотографии УФ-мембран демонстрируют уплотнение как в активном слое, так и в подложке.

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Veselovskaya E.V., Voloshina E.N., Lysenko S.E. // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2019. Т. 21. № 3. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2019-21-3-55-62>
2. Vinodhini P.A., Sangeetha K., Gomathia T. et al. // Intern. J. of Biological Macromolecules. 2017. Т. 104. С. 1721. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.122>
3. Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В. и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 9. С. 1066.
4. Пулялина А.Ю., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 99. <https://doi.org/10.1134/S2218117217020055>
5. Пулялина А.Ю., Ростовцева В.А., Pientka Z. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 2. С. 93. <https://doi.org/10.1134/S2218117218020086>
6. Котов В.В., Нетесова Г.А., Перегончая О.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 208.
7. Елисеева Т.В., Майгурова Н.И., Ресснер Ф. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 4. С. 73.
8. Кузьминова А.И., Пенькова А.В., Дмитренко М.Е. и др. // Предикитивный характер научных исследований и практика их реализации в условиях глобального кризиса в экономике и обществе. 2020. С. 95.
9. Хуррам, Салем р., Гаффар А. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 7. С. 639. <https://doi.org/10.31857/S0424857020060092>
10. Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vladipor.ru/> (дата обращения: 31.01.2021).
11. Мулдер М. Введение в мембранные технологии. М.: Мир, 1999. 513 с.
12. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Н.: Наука, 1982. 128 с.
13. Бузник В.М., Курявый В.Г. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. Вып. 3. С. 131.
14. Pompe G., Lappan U., and Hausler L. // Thermochem. Acta. 2002. V. 391. P. 257.
15. Родионов Д.А., Лазарев С.И., Эккерт Е.В. и др. // Сыроделие и маслоделие 2020. Вып. 1. С. 40.
16. Rzhetskii A. // Biosensors. 2019. V. 9. № 1. P. 25. <https://doi.org/10.3390/bios9010025>
17. Demirel B., Yaraş A., Elçiçek H. // Dergisi Cilt 2011. V. 13 (1). P. 26.
18. Gomez M., Moulton D.E., Vella D. // Nature Physics. 2017. V. 13. № 2. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.10.016>
19. Ticktin A., Elbl-Weiser K. Poly // Polymeric Materials Encyclopedia. 1996. Т. 8. С. 5936.
20. Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Ким И.П. и др. // Перспективные материалы. 2009. Вып. 5. С. 69.
21. Venkatachalam S., Nayak S., Labde J. et al. // Polyester. Rijeka, Croatia: InTech. 2012. V. 75.
22. Ficai D., Ficai A., Voicu G. et al. // Matr Plastice. 2010. V. 47. P. 24.
23. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В. и др. Химия и технология производства полиэтилентерефталата: уч. пособие. 2015. 130 с.
24. Абросимова Г.Е., Аронин АС. // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. Вып. 5. С. 91. <https://doi.org/10.7868/S0207352818050116>
25. Милицкова Е.А., Артемов Т.И., Анреева А.С. и др. Производства и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЕХИМ. 1991. 66 с.
26. Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров: Учеб. пособие. Владимир: Владим. гос. ун-т; 2001. 345 с.
27. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Sokolova M.P. et al. // J. of Materials Science. 2016. V. 51. № 16. P. 7652.
28. Рымкевич П.П., Головина В.В., Макаров А.Г. и др. // Вестн. Санкт-Петербург. гос. универ. технологии и дизайна. Сер. 1. Естеств. и тех. науки. 2017. № 2. С. 43.
29. Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1402. <https://doi.org/10.1134/S0044453718090182>