

## ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 677.494.675

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕМ РАСТВОРА И РАСПЛАВА ПОЛИАМИДА-6

© 2020 г. С. Н. Малахов<sup>1,\*</sup>, С. Н. Чвалун<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

*\*E-mail: s.malakhov@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.06.2020 г.

После доработки 25.06.2020 г.

Принята к публикации 26.06.2020 г.

Получены нетканые материалы методом электроформования раствора и расплава полиамида-6, средний диаметр волокон при формовании раствора составил 0.8–4.5 мкм, при формовании расплава – 1.5–7.6 мкм. Установлено, что при электроформовании (как раствора, так и расплава) полиамида-6 происходит переход от стабильной моноклинной  $\alpha$ -фазы к метастабильной псевдогексагональной  $\gamma$ -фазе. Отжиг нетканых материалов приводит к постепенному восстановлению исходной кристаллической структуры полиамида в материалах, полученных из расплава; при этом для материалов, сформованных из раствора, изменения после отжига минимальны. Обнаружено, что нетканые материалы после получения демонстрируют гидрофобные свойства, однако теряют их после выдерживания в воде. Сорбционная емкость материалов по моторному маслу находится в диапазоне 42–81 г/г, а остаточное содержание масла после десорбции не превышает 4 г/г.

DOI: 10.1134/S1992722320040093

#### ВВЕДЕНИЕ

Полиамид-6 благодаря высокой тепло- и хемостойкости, высоким физико-механическим характеристикам, а также сравнительно низкой себестоимости является одним из наиболее широко используемых крупнотоннажных полимеров. Нетканые материалы на основе полиамида-6 могут быть использованы при создании фильтрующих и защитных материалов, сочетающих высокую эффективность улавливания микронных и субмикронных частиц с низким сопротивлением воздушному потоку [1–5], в медицине и тканевой инженерии [6–9], а также при получении электропроводящих композиционных материалов [10–15], пригодных для задач органической электроники и сорбции пигментов.

Для улучшения характеристик полимера, а также с целью придания волокнам новых свойств в полиамидную матрицу могут быть введены различные наполнители: алюмосиликаты (например, монтмориллонит) [16–19], гидроксипатит [7], лактат кальция [8], магнитные наночастицы [20] диоксид кремния [21], углеродные нанотрубки [22, 23], наночастицы серебра [6, 24, 25] и т.д. Кроме того, возможно получение волокон из смеси полиамида с другими полимерами [4, 26, 27].

Нетканые материалы из полиамида-6 могут быть получены как электроформованием раствора [1–3, 6–18, 20–30], так и расплава [4, 5, 19] по-

лимера. Среди преимуществ растворного метода можно выделить малый диаметр формируемых волокон (от нескольких десятков нанометров) и аппаратную простоту, из недостатков – необходимость работы с агрессивными растворителями (и их испарения в атмосферу либо улавливания) – гексафторизопропанолом либо муравьиной кислотой и смесями на ее основе (ограниченный выбор обусловлен высокой химической стойкостью полимера). Расплавный подход лишен этого недостатка, однако характеризуется несколько большим диаметром получаемых волокон (как правило, от 1 мкм и выше) и более сложен технологически (ввиду необходимости нагрева и дозирования расплавленного полимера). В обоих случаях могут быть использованы различные технологические добавки, позволяющие оптимизировать характеристики (такие как вязкость, электропроводность и поверхностное натяжение) формовочных растворов [28] или расплавов [4, 5] полиамида-6 для улучшения свойств конечных нетканых полотен.

Одной из сфер, где в настоящее время нетканые материалы используются в промышленном масштабе, является сбор жидких углеводородов: как в процессе различных технологических операций, так и при ликвидации разливов, вызванных техногенными катастрофами. Сорбционная емкость промышленно выпускаемых волокнистых сорбентов, как правило, находится в диапа-

зоне 10–30 г/г [32]. Свойства подобных сорбентов зависят от ряда факторов: химической природы материала, диаметра и морфологии поверхности волокон, а также макроскопических характеристик нетканого полотна: размера пор, плотности упаковки и т.д. Кроме того, материал для сорбентов должен обладать гидрофобными и олеофильными свойствами, а также быть простым в производстве, нетоксичным и недорогим.

Целью настоящей работы является изучение влияния способа и параметров проведения процесса электроформования нетканых материалов из полиамида-6 на их структуру и сорбционные свойства (максимальную сорбционную емкость, селективность и способность к регенерации для многократного использования).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения волокон использовали полиамид-6 марки Волгамид-27 производства ПАО “КуйбышевАзот” с относительной вязкостью 2.7. Полиамид перед электроформованием просушивали в вакуумном шкафу при температуре 105°C в течение 4 ч для удаления сорбированной воды, остальные материалы использовали в исходном виде.

Электроформование из раствора проводили с использованием лабораторной установки на основе высоковольтного источника Spellman SL130PN30 и шприцевого насоса ДШ-08 (Висма-Планар) в качестве дозирующего устройства. Электроформование из 8 и 12 мас. % растворов в гексафторизопропанол (99%, ПиМ-Инвест) осуществляли при комнатной температуре, при напряжении до 28 кВ, расстоянии 25 см и скорости подачи раствора 1–50 мл/ч. Электроформование из расплава проводили при помощи установки на базе одношнекового экструдера Brabender [5] как из чистого полимера, так и с добавлением 7% стеарата натрия (extra pure, Rangeac) при температуре в зоне загрузки 230°C, в зонах смешения – 250°C, в зоне фильеры 330°C, напряжении 135 кВ, расстоянии между фильерой и осадительным электродом 45 см.

Отжиг полученных материалов проводили в вакуумном шкафу Binder при температурах 175 и 200°C в течение 1–6 ч.

Толщину образцов определяли при помощи толщиномера с контактной площадкой диаметром 40 мм, массу – взвешиванием на аналитических весах. Плотность упаковки нетканого полотна рассчитывали как отношение объемной плотности данного материала к плотности волокна аналогичного состава с использованием образцов площадью 16 см<sup>2</sup> (4 × 4 см).

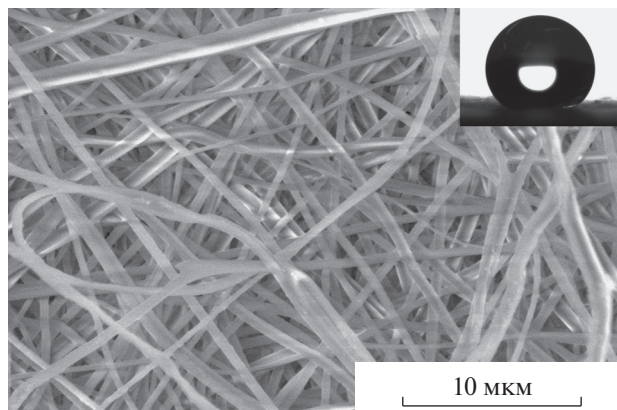
Микрофотографии нетканого материала получали с использованием растрового электронного

микроскопа Phenom ProX при ускоряющем напряжении 10 кВ без напыления токопроводящего покрытия. Обработку изображений и определение диаметров волокон проводили в программе ImageJ 1.49. ИК-спектроскопию выполняли на ИК-фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS5 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD5 ATR. Съемку проводили в области 550–4000 см<sup>-1</sup>. Рентгеноструктурный анализ образцов на пропускание проводили с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab (CuK<sub>α</sub>-излучение, λ = 1.5408 Å). Краевые углы смачивания измеряли с помощью системы анализа формы капли KRUSS DSA30E.

Максимальную сорбционную емкость материала определяли с использованием синтетического моторного масла класса 5W-40 производства ExxonMobil в качестве тестовой среды. Образец нетканого материала размером 4 × 4 см взвешивали, помещали на 30 мин в стакан, содержащий 100 мл моторного масла (либо смеси масла с водой в соотношении 1:1), после чего извлекали, выдерживали для стекания несорбированного масла и повторно взвешивали. Для регенерации материал помещали в фильтр Шотта, после чего с использованием водоструйного насоса в течение 2 мин удаляли сорбированное масло, а затем взвешивали для определения массы остаточного масла.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено ранее, нетканые материалы из полиамида-6 можно сформовать как из раствора, так и расплава, при этом каждый вариант имеет свои достоинства и недостатки. Растворный способ позволяет получать более тонкие волокна, но менее экологичен. Расплавный подход в силу отсутствия растворителя больше подходит для промышленного производства, однако средний диаметр образующихся волокон значительно выше, что связано со значительно большей вязкостью расплавов по сравнению с растворами. Для компенсации этого ограничения в [5] было предложено введение натриевых солей высших жирных кислот, что позволяет регулировать средний диаметр формируемых волокон за счет изменения вязкости и электропроводности расплава. Подобным образом при использовании полиамида-6 с меньшей вязкостью (соответственно и молекулярной массой) в настоящей работе были получены материалы со средним диаметром волокон 7.6 мкм электроформованием расплава чистого полиамида-6 и 1.5 мкм – при добавлении стеарата натрия. При электроформовании растворов получена серия нетканых материалов со средним диаметром волокон от 0.8 до 4.5 мкм (рис. 1).



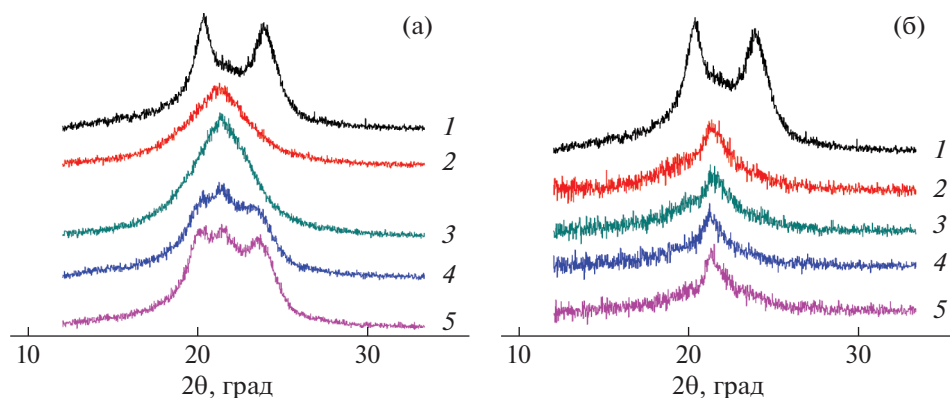
**Рис. 1.** Микрофотография полученного материала, на вставке – капля воды на поверхности нетканого полотна спустя 120 с после нанесения.

Плотность упаковки материала, сформованного из расплава чистого полиамида-6, составила 5.5%, с добавлением стеарата натрия – 4.2%; для образцов из раствора плотность упаковки находилась в диапазоне 6.0–7.8%. При отжиге плотность упаковки материалов увеличивается и достигает 6.5% для материала из расплава чистого полимера, 5.7% – с добавлением стеарата натрия, 7.2–8.9% – для материалов из раствора полиамида-6. Нетканые материалы, полученные в работе, демонстрируют высокую гидрофобность: краевой угол при смачивании водой превышает  $130^\circ$  (рис. 1, вставка), при этом гидрофобность сохраняется даже после хранения образцов в течение 3–5 лет в комнатных условиях. После отжига значение краевого угла смачивания снижается до  $106^\circ$ – $122^\circ$ , причем образцы, полученные из расплава, демонстрируют большее снижение, что может быть обусловлено большим изменением шероховатости полотна при усадке в процессе отжига, а также различиями в надмолекулярной

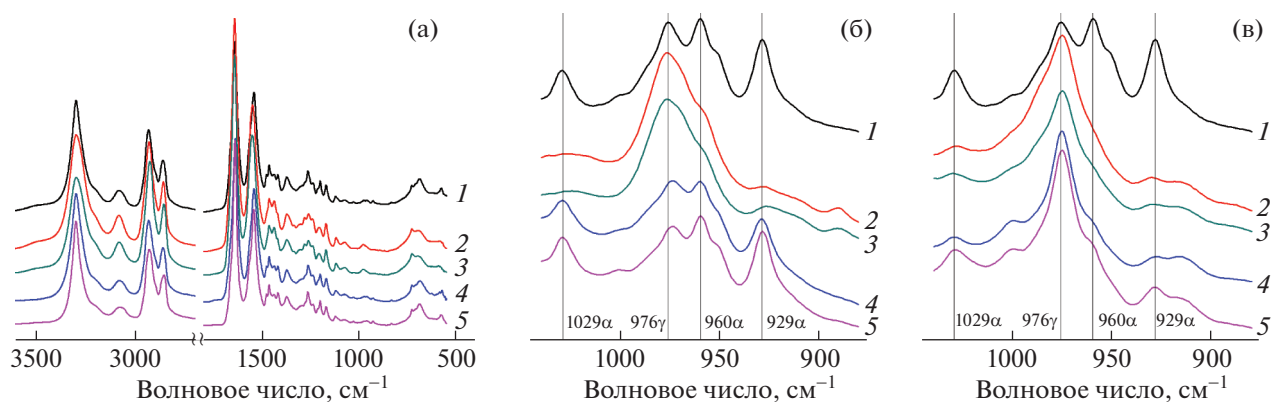
структуре материалов. При этом все образцы быстро впитывают наносимые капли моторного масла.

На основе анализа большеугловых дифрактограмм (рис. 2) можно заключить, что в процессе электроформования происходит существенное изменение надмолекулярной структуры полиамида-6. В нетканых материалах, полученных как из раствора, так и расплава полимера (кривые 2, 3), наблюдается преобладание псевдогексагональной  $\gamma$ -фазы, которой соответствуют рефлексы (200) при  $2\theta = 21.3^\circ$  и (002) при  $21.6^\circ$  соответственно. В то же время в исходном гранулярном полимере (кривая 1) преобладает стабильная моноклинная  $\alpha$ -фаза, которой соответствуют рефлексы (200) при  $2\theta = 20.4^\circ$  и (020)/(220) при  $23.9^\circ$ , но также содержится небольшое количество метастабильной псевдогексагональной  $\gamma$ -формы. Подобные изменения структуры характерны для полиамида-6 и композитов на его основе [5, 6, 17, 19]. Однако авторы [26] сообщают о получении нетканых материалов с кристаллами  $\alpha$ -формы при формовании из растворов полиамида-6 и его смесей с хитозаном.

Отжиг нетканых материалов, сформованных из расплава (кривые 4, 5 на рис. 2а), сопровождается повторным изменением картины рентгеновской дифракции, обусловленным частичным восстановлением исходной кристаллической структуры полиамида-6 (переход части  $\gamma$ -формы в термодинамически стабильную  $\alpha$ -форму), при этом в более тонких волокнах процесс протекает быстрее. Кроме того, скорость данного перехода растет по мере увеличения температуры и времени отжига. В то же время для нетканых материалов, сформованных из раствора (кривые 4, 5 на рис. 2б), значимых изменений структуры после отжига не происходит, и на дифрактограммах наблюдается лишь рефлекс, соответствующий  $\gamma$ -форме кристаллов. Схожее поведение волокон из по-



**Рис. 2.** Большеугловые дифрактограммы образцов, полученных электроформованием расплава (а) и раствора (б) полиамида-6: 1 – исходный полимер, 2 и 3 – “толстые” и “тонкие” волокна до отжига, 4 и 5 – “толстые” и “тонкие” волокна после отжига ( $200^\circ\text{C}$ , 6 ч).



**Рис. 3.** ИК-спектры образцов, полученных электроформованием расплава полиамида-6 (а), а также увеличенные фрагменты спектров образцов, полученных электроформованием расплава (б) и раствора (в): 1 – исходный полимер, 2 и 3 – “толстые” и “тонкие” волокна до отжига, 4 и 5 – “толстые” и “тонкие” волокна после отжига (200°C, 6 ч).

лиамида-6 было отмечено в работе [29], где отжиг при 180°C сопровождался увеличением количества  $\gamma$ -фазы. С другой стороны, авторы [31] сообщают о переходе от кристаллов  $\gamma$ - к  $\alpha$ -форме во время отжига при температурах 170 и 180°C.

Таким образом, выявлены существенные различия в кристаллической структуре материалов, сформированных из раствора и расплава полиамида-6, после отжига. Данные изменения могут вносить дополнительный вклад в изменение смачиваемости нетканых полотен после отжига.

Еще одним методом изучения состава и структуры полимерных материалов является ИК-спектроскопия, полученные спектры приведены на рис. 3а. На представленных спектрах наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям связей N–H (3297  $\text{см}^{-1}$ , иногда эту полосу называют Амид А), валентным колебаниям связей C–N в метиленовых группах (2934 и 2862  $\text{см}^{-1}$ ); деформационным колебаниям связей C–N в метиленовых группах: ножничных (1468  $\text{см}^{-1}$ ), крутильных/веерных (1170  $\text{см}^{-1}$ ), маятниковых (729  $\text{см}^{-1}$ ); валентным колебаниям C–C (1121  $\text{см}^{-1}$ ). Интенсивные полосы поглощения при 1638 и 1549  $\text{см}^{-1}$  называют Амид I (валентное колебание C=O) и Амид II (деформационные колебания N–H и валентные C–N) соответственно, при этом полоса в области 3080  $\text{см}^{-1}$  является обертоном полосы Амид II. Кроме того, в спектрах наблюдаются полосы Амид III (деформационные колебания N–H + деформационные C=O + валентные C–C, 1200–1276  $\text{см}^{-1}$ ) и Амид V (690  $\text{см}^{-1}$ ) [17, 26, 30].

Наличие плеча в области 3480  $\text{см}^{-1}$  (соответствующего валентному колебанию O–H) на кривых 1–3 подтверждает присутствие в исходном полимере и волокнистых материалах до отжига небольшого количества воды [19], удаляемой при отжиге (кривые 4, 5).

Отметим, что при получении материалов на основе полиамида-6 в отличие от формования полипропилена [33] контролировать содержание вводимой добавки (стеарата натрия) в волокнах методом ИК-спектроскопии не представляется возможным, поскольку его основная характеристическая полоса при 1560  $\text{см}^{-1}$  перекрывается гораздо более интенсивной полосой Амид II.

При анализе ИК-спектров в области 900–1050  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3б, 3в) наблюдается преобладание в исходном полиамиде-6 кристаллов стабильной  $\alpha$ -формы (полосы 929, 960 и 1029  $\text{см}^{-1}$ ), переход к метастабильной  $\gamma$ -форме (полоса 974  $\text{см}^{-1}$ ) в нетканых материалах, а также различие в поведении волокон после отжига: обратный переход части кристаллов из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -форму при формовании из расплава и лишь минимальные изменения в случае растворного процесса. Таким образом, результаты исследования методом ИК-спектроскопии хорошо согласуются с рентгеновскими данными.

Как было отмечено ранее, в настоящее время существует потребность в высокоэффективных и недорогих сорбентах углеводородов. Исследование сорбции моторного масла показало, что максимальная сорбционная емкость материалов, полученных формованием расплава, составляет ~45 г/г для материала из чистого полимера и ~81 г/г – для материала, полученного с введением добавки. Материалы, полученные из растворов полиамида-6, несмотря на более тонкие волокна, имеют меньшую сорбционную емкость (42–68 г/г), что может быть обусловлено большей плотностью их упаковки. После отжига наблюдается снижение сорбционной емкости образцов на 12–35%, причем наибольшее снижение наблюдается для материала, полученного из расплава с добавлением стеарата, что хорошо коррелирует с увеличением плотности упаковки материалов.



Рис. 4. Поведение капли воды на поверхности нетканого материала после выдерживания в воде и последующего высушивания.

Таким образом, сорбционная емкость материалов в большей степени определяется именно плотностью упаковки нетканого полотна. Кроме того, полученные образцы демонстрируют хорошую маслоотдачу: остаточное содержание масла в материалах после десорбции при помощи водоструйного насоса находится в диапазоне 2–4 г/г.

В то же время при попытке сорбции масла из смесей с водой было обнаружено, что образцы сорбируют углеводород неселективно: доля сорбированной воды составляла 42–55%. Дальнейшие исследования показали, что это связано с тем, что все полученные нетканые материалы на основе полиамида-6 (как до, так и после отжига) теряют свою гидрофобность после нескольких минут нахождения в воде. При этом потеря гидрофобности является необратимой: даже после извлечения из воды и высушивания полотна продолжают мгновенно впитывать наносимые капли воды (рис. 4). В этой связи отметим, что нетканые материалы на основе полиамида-6 могут быть как гидрофобными [5, 7, 28], так и гидрофильными [26, 30].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены и исследованы нетканые материалы со средним диаметром волокон в диапазоне 0.8–8 мкм на основе полиамида-6. С использованием методов большеуглового рентгеновского рассеяния и ИК-спектроскопии установлено, что в процессе электроформования (как раствора, так и расплава) полимер претерпевает схожие изменения надмолекулярной структуры: переход от кристаллов  $\alpha$ -формы к  $\gamma$ -форме, образующейся при кристаллизации в затрудненных условиях. Отжиг образцов приводит к увеличению плотности упаковки волокон, однако для материалов, полученных из расплава, наблюдается восстановление исходной надмолекулярной структуры полиамида-6, в то время как материалы, сформованные из раствора, значимых изменений не претерпевают. Максимальная сорбционная емкость образцов по моторному маслу составляет свыше 80 г/г. В то же время обнаружено, что после получения материалы обладают высокой гидрофобностью, которая сохраняется при хранении материалов, однако необратимо пропа-

дает после их выдерживания в воде. По этой причине нетканые полотна на основе полиамида-6 могут быть использованы в первую очередь в качестве эффективных сорбентов масел с твердых поверхностей (например, при ремонте и обслуживании техники). Для использования данных материалов в качестве сорбентов углеводородов с поверхности воды (например, разливов нефтепродуктов) желательна их доработка с целью сохранения гидрофобности при нахождении в воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00328) с частичным использованием оборудования ресурсных центров (ОГМ, ОМС, ЛРМ) НИЦ “Курчатовский институт”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahn Y.C., Park S.K., Kim G.T. et al. // *Curr. Appl. Phys.* 2006. V. 6. № 6. P. 1030. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.07.013>
2. Zhang S., Shim W.S., Kim J. // *Mater. Des.* 2009. V. 30. № 9. P. 3659. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.02.017>
3. Vitchuli N., Shi Q., Nowak J. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 116. № 4. P. 2181. <https://doi.org/10.1002/app.31825>
4. Малахов С.Н., Белоусов С.И., Праздничный А.М. и др. // *Химические волокна*. 2011. № 6. С. 21.
5. Малахов С.Н., Белоусов С.И., Щербина М.А. и др. // *Высокомолекулярное соединение*. А. 2016. Т. 58. № 2. С. 169. <https://doi.org/10.7868/S2308112016020152>
6. Pant B., Pant H.R., Pandeya D.R. et al. // *Colloids Surf. A*. 2012. V. 395. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.011>
7. Abdal-Hay A., Pant H.R., Lim J.K. // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. № 6. P. 1314. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.004>
8. Pant H.R., Risal P., Park C.H. et al. // *Colloids Surf. B*. 2013. V. 102. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.08.032>
9. Zhuravleva M., Gilazieva Z., Grigoriev T.E. et al. // *J. Biomed. Mater. Res. B*. 2019. V. 107. № 2. P. 253. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34116>
10. Hong K.H., Oh K.W., Kang T.J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 96. № 4. P. 983. <https://doi.org/10.1002/app.21002>

11. *Bagheri H., Aghakhani A.* // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 713. P. 63.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.027>
12. *Andre R.S., Pavinatto A., Mercante L.A. et al.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 90. P. 73875.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA15588F>
13. *Zarrini K., Rahimi A.A., Alihosseini F., Fashandi H.* // *J. Cleaner Production.* 2017. V. 142. P. 3645.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.103>
14. *Santos J.P.F., Arjmand M., Melo G.H.F. et al.* // *Mater. Des.* 2018. V. 141. P. 333.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.052>
15. *Lapkin D.A., Malakhov S.N., Demin V.A. et al.* // *Synthetic Metals.* 2019. V. 254. P. 63.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.05.016>
16. *Li L., Bellan L.M., Craighead H.G., Frey M.W.* // *Polymer.* 2006. V. 47. № 17. P. 6208.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.049>
17. *Cai Y., Li Q., Wei Q. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. № 18. P. 6132.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-2921-6>
18. *Saeed K., Park S.Y.* // *Polym. Compos.* 2012. V. 33. № 2. P. 192.  
<https://doi.org/10.1002/pc.21262>
19. *Малахов С.Н., Бакиров А.В., Дмитрияков П.В., Чвалун С.Н.* // *Журн. прикл. химии.* 2016. Т. 89. № 1. С. 140.
20. *Darwish M.S.A., Bakry A., Kolek O. et al.* // *Polym. Compos.* 2019. V. 40. № 1. P. 296.  
<https://doi.org/10.1002/pc.24647>
21. *Ding Y., Zhang P., Jiang Y. et al.* // *Mater. Lett.* 2009. V. 63. № 1. P. 34.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.08.058>
22. *Saeed K., Park S.Y., Haider S., Baek J.B.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. V. 4. № 1. P. 39.  
<https://doi.org/10.1007/s11671-008-9199-0>
23. *Jose M.V., Steinert B.W., Thomas V. et al.* // *Polymer.* 2007. V. 48. № 4. P. 1096.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.12.023>
24. *Park S.W., Bae H.S., Xing Z.C. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 112. № 4. P. 2320.  
<https://doi.org/10.1002/app.29520>
25. *Montazer M., Malekzadeh S.B.* // *J. Polym. Res.* 2012. V. 19. № 10. P. 9980.  
<https://doi.org/10.1007/s10965-012-9980-8>
26. *Zhang H., Li S., White C.J.B. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. № 24. P. 5739.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.021>
27. *Zhang H., Wu C., Zhang Y. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. № 9. P. 2296.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-4191-3>
28. *Barakat N.A.M., Kanjwal M.A., Sheikh F.A., Kim H.Y.* // *Polymer.* 2009. V. 50. № 18. P. 4389.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.07.005>
29. *Cho A.R., Shin D.M., Jung H.W. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. № 2. P. 752.  
<https://doi.org/10.1002/app.33262>
30. *Li X., Ding B., Lin J., Yu J. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. № 47. P. 20452.  
<https://doi.org/10.1021/jp9076933>
31. *Liu Y., Cui L., Guan F., Gao Y. et al.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 17. P. 6283.  
<https://doi.org/10.1021/ma070039p>
32. *Sarbatly R., Krishnaiah D., Kamin Z.* // *Mar. Pollut. Bull.* 2016. V. 106. № 1–2. P. 8.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.037>
33. *Малахов С.Н., Белоусов С.И., Орехов А.С., Чвалун С.Н.* // *Хим. волокна.* 2018. № 1. С. 29.