Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 3

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИИМИДНОЙ ЩЕТКИ НА ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА

© Н. С. Тян¹, Г. А. Полоцкая¹, Т. К. Мелешко¹, А. В. Якиманский¹, З. Пиентка²

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург ² Институт макромолекулярной химии ЧАН, Прага E-mail: tyan-nadezhda91@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 18 октября 2018 г. После доработки 26 ноября 2018 г. Принята к публикации 10 декабря 2018 г.

Новая гибридная газоразделительная мембрана приготовлена на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), модифицированного привитым сополиимидом с боковыми цепями полиметилметакрилата. Изменения структуры мембран при введении до 15 мас% модификатора оценивали методом атомно-силовой микроскопии и по изменению плотности. Показано микрофазное разделение в пленках модифицированного полифениленоксида. Введение привитого сополиимида приводит к увеличению плотности гибридных пленок. Транспортные свойства мембран исследованы для серии газов H₂, CO₂, O₂, CH₄, и N₂. Установлено, что с введением до 10 мас% модификатора проницаемость гибридных мембран для всех газов практически не изменяется, но при этом наблюдается повышение селективности разделения пар газов.

Ключевые слова: газоразделение, мембраны, привитые сополиимиды, селективность, производительность.

DOI: 10.1134/S004446181903006X

Мембранные процессы разделения широко внедряются в промышленность, поскольку они могут предложить высокую селективность разделения, возможность непрерывного, автоматического и экономичного процесса, простую интеграцию в существующие производственные процессы и экономию энергии [1–3]. Их отличает простота аппаратурного оформления, низкая энергоемкость и стоимость, а также надежность и высокая эффективность [4, 5].

Одним из наиболее перспективных способов создания новых мембранных материалов является модификация промышленно выпускаемых полимеров, обладающих высокой термостойкостью и механическими свойствами при удовлетворительных транспортных свойствах, но недостаточной селективности разделения [6, 7]. Модифицируют такие полимеры разнообразными неорганическими [8–10] и полимерными наполнителями [11–13]. В последнее время большой интерес привлекают мультикомпонентные полимерные модификаторы сложной архитектуры [14–16], которые позволяют изменять свойства известных промышленных полимеров в широких пределах. Подобными модификаторами могут служить привитые сополимеры, состоящие из «скелета» основной цепи и ковалентно присоединенных к нему узкодисперсных боковых цепей [16], получивших в научной литературе название «полимерных щеток» (polymer brushes) [17–20].

Ранее на основе пленкообразующего регулярно привитого сополимера с основной цепью полиимида (ПИ) и узкодисперсными боковыми цепями полиметилметакрилата (ПММА) (далее привитой сополиимид ПИ–ПММА) были получены эффективные первапорационные мембраны [21]. Представлялось перспективным использовать эти привитые сополиимиды в качестве полимерного модификатора газоразделительных мембран на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО). ПФО является промышленно выпускаемым полимером, который используется в качестве мембранного компонента композиционного материала в различных мембранных процессах [22–26], в частности для газоразделения. В процессах газоразделения ПФО демонстрирует хорошую производительность, но при этом низкую селективность, что ограничивает его использование [27–29]. Модификация структуры мембран ПФО с по-

мощью ПИ–ПММА способна существенно повлиять на транспортные свойства мембраны. Структурные формулы компонентов гибридной мембраны (*a*) ПФО и (*б*) ПИ–ПММА приведены ниже:



Целью данного исследования являлась разработка способа получения гибридных мембран на основе полифениленоксида, модифицированного привитым сополиимидом, и исследование влияния модификатора на структуру мембран и транспортные свойства для серии газов H₂, CO₂, O₂, CH₄ и N₂.

Экспериментальная часть

Материалы. Использовали порошкообразный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) с MM ~ 338 кДа и плотностью $\rho = 1.054 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (Aldrich). Хлороформ (Вектон, х.ч.) использовали без дополнительной очистки. Образцы привитого сополиимида ПИ-ПММА получали путем полимеризации ММА на мультифункциональном полиимидном макроинициаторе ($M_{\rm n}$ = 35.2·10³, $M_{\rm w}/M_{\rm n}$ = 2.06, n = 52) с помощью контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) [30]. Прививку цепей ПММА к цепи ПИ проводили с помощью методики AGET ATRP [31], как описано в работе [32]. Плотность прививки боковых цепей ПММА составляла 80%, средняя степень полимеризации боковых цепей m = 154 ($M_{\rm p} = 154.0 \cdot 10^3$, $M_{\rm w}/M_{\rm n} = 1.4$).

Приготовление мембран. Композиции ПФО/ПИ– ПММА, содержащие 5, 10 и 15 мас% ПИ–ПММА, были получены при смешении индивидуальных растворов 3 мас% ПФО и 3 мас% ПИ–ПММА в хлороформе с использованием механической мешалки. Раствор смеси полимеров готовили перемешиванием в течение 60 мин с последующей дегазацией. Мембраны толщиной ~80–90 мкм получали поливом раствора смеси полимеров на гладкую горизонтальную поверхность целлофана с последующим испарением растворителя и сушкой в вакууме при температуре 40°С. Затем мембрану отделяли от подложки и сушили в вакууме при 40°С до постоянной массы.

Атомно-силовая микроскопия. Трехмерные изображения поверхностей мембран были получены с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM) на приборе Nanoscope III (Digital Instruments, Санта Барбара, США), оборудованном сканером 1553D компании Digital Instruments, в полуконтакном режиме с использованием кремниевых кантилеверов OTESPA (Veeco Instruments, Дурдан, Франция) с радиусом 5 нм и частотой колебания 300 кГц.

Определение плотности мембран. Плотность р мембран определяли при 25°С флотационным методом, используя водный раствор сахарозы.

Газоразделение. Проницаемость газов H₂, CO₂, N₂, O₂ и CH₄ измеряли барометрическим методом с помощью лабораторной установки с высоким вакуумом и ячейкой с эффективной площадью 5.25 см² при 30°C. Образец вакуумировали в ячейке 50 ч при 40°C, после чего осуществляли подачу газа в ячейку при постоянном давлении p = 150 кПа. Коэффициент проницаемости газа определяли по увеличению давления Δp_p в откалиброванном объеме V_p через определенный промежуток времени Δt . Коэффициент проницаемости P рассчитывали по уравнению [33]

$$P = \frac{\Delta p_{\rm p}}{\Delta t} \frac{V_{\rm p}l}{Sp} \frac{1}{RT},\tag{1}$$

где *l* — толщина мембраны, *S* — площадь мембраны, *T* — температура, *R* — газовая постоянная.

Коэффициент проницаемости выражался в Баррерах (1 Баррер = 10^{-10} см³(н. у.)·см·см⁻²·с·см⁻¹ рт. ст.). Идеальную селективность $\alpha_{i/j}$ мембраны, отражающую ее способность отделять один газ (*i*) от другого (*j*), рассчитывали по уравнению

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j},\tag{2}$$

где P_i — проницаемость газа *i*, а P_j — проницаемость газа *j*.

Коэффициент диффузии D вычисляли методом Дайнеса–Баррера по времени запаздывания θ [34, 35], используя уравнение

$$D = \frac{l^2}{6\theta}.$$
 (3)

Коэффициент растворимости вычисляли по уравнению, описывающему транспорт газов [36]:

$$S = \frac{P}{D}.$$
 (4)

Корреляционный анализ коэффициентов диффузии и растворимости газов проводили с использованием данных таблицы.

Значения эффективных диаметров молекул газов *d*_{эф} и характеристических величин силовой постоянной потенциала Леннарда–Джонса (*ε/k*)_{эф} [36]

Газ	$d_{ m b\phi}$, нм	$(\varepsilon/k)_{ij}, K$
H_{2}	0.210	62.2
O ₂	0.289	112.7
N_2	0.304	83.0
CO ₂	0.302	213.4
CH ₄	0.318	154.7

Обсуждение результатов

При варьировании содержания наполнителя (ПИ-ПММА) в матричном ПФО была получена серия гибридных мембран, содержащих 5, 10 и 15 мас% ПИ-ПММА. Для сравнения в аналогичных условиях приготовлена мембрана ПФО. На рис. 1 приведены АСМ-изображения рельефа поверхностей сопоставляемых мембран. На АСМ-изображениях для гибридных мембран видны равномерно распределенные колебания рельефа поверхности мембраны с характерными размерами от 50 до 100 нм, которые свидетельствуют о микрофазовом разделении в смеси полимеров, происходящем, очевидно, за счет высаживания привитого сополиимида в матрице ПФО при удалении растворителя в ходе сушки. Увеличение концентрации более 15 мас% ПИ-ПММА приводило к формированию дефектных мембран.

Ранее было показано, что плотность мембран, изготовленных из ПИ–ПММА, составляла от 1.18 до 1.34 г·см⁻³ в зависимости от длины боковых цепей и плотности (густоты) их прививки [21]. Так как мембраны из ПФО имеют меньшую плотность (1.054 г·см⁻³), введение в ПФО наполнителя с большей плотностью приводило к получению гибридных мембран с плотностью выше плотности ПФО (рис. 2). При этом плотность гибридных мембран увеличивалась по мере увеличения относительного содержания привитого сополиимида.

Транспортные свойства мембран были изучены для следующих газов: H_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 и N_2 при температуре 30°С. На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов проницаемости газов от концентрации привитого сополиимида в мембранах. Для всех образцов проницаемость газов уменьшалась в следующем порядке: $H_2 > CO_2 > O_2 > CH_4 > N_2$. При увеличении содержания ПИ–ПММА в мембранах коэффициент проницаемости снижался для всех исследуемых газов. Это снижение особенно заметно при содержании ПИ–ПММА выше 10%.

На рис. 4 представлена зависимость селективности разделения некоторых идеальных пар газов от содержания привитого сополиимида в мембранах. Увеличение концентрации ПИ–ПММА в мембране приводило к повышению селективности разделения представленных пар газов, заметное повышение наблюдалось уже при внесении 5% наполнителя. С введением большего количества привитого сополиимида (более 5 мас%) в матрицу не происходило значительного повышения селективности разделения пар газов, но коэффициент проницаемости продолжал значительно снижаться. Мембрана с 5 мас% ПИ–ПММА



Рис. 1. АСМ-изображения поверхностей мембран ПФО (а) и ПФО/ПИ-ПММА (б-г).



Рис. 2. Зависимость плотности ПФО/ПИ–ПММА мембран р от содержания в них ПИ–ПММА.



Рис. 3. Зависимость коэффициента проницаемости газов P от содержания ПИ–ПММА в мембранах для газов H₂ (1), CO₂ (2), O₂ (3), CH₄ (4), N₂ (5).



Рис. 4. Зависимость идеальной селективности разделения газов $\alpha_{i/j}$ от содержания ПИ–ПММА в мембранах для пар газов: H₂/N₂ (1), CO₂/N₂ (2), CO₂/CH₄ (3), O₂/ N₂ (4).

демонстрировала хорошую эффективность, селективность разделения пар газов по сравнению с мембраной ПФО увеличивалась, несмотря на некоторое уменьшение коэффициента проницаемости.

Для изучения влияния изменений в составе и структуре мембран на основе ПФО после их модификации ПИ–ПММА на газоразделительные свойства был проведен анализ составляющих коэффициента проницаемости P = DS, а именно коэффициента диффузии D и коэффициента растворимости S. Корреляционный анализ транспортных параметров для системы полимер–газ был проведен методом Теплякова [37]. Базовой корреляцией является зависимость коэффициента диффузии от эффективного диаметра молекул газа. Согласно такому подходу [36] экспериментальные данные о коэффициенте диффузии должны располагаться на прямой линии графика, представленного в логарифмических координатах $lgD = f(d_{3\phi}^2)$, где $d_{3\phi}$ — эффективный диаметр молекулы газа. На рис. 5 представлена эта зависимость для мембран ПФО и ПФО/ПИ–ПММА. Полученная для всех исследуемых мембран линейная зависимость является подтверждением достоверности результатов измерения и свидетельствует о том, что диффузия при газоразделении происходит в основном за счет элементов свободного объема.

Следующую корреляцию проводили для определения вида зависимости коэффициента растворимости от силовой постоянной потенциала Леннарда–Джонса для газов [36, 37]. Эта зависимость должна носить линейный характер в логарифмических координатах $lgS = f(\varepsilon/k)_{3\phi}$, где $(\varepsilon/k)_{3\phi}$ — характеристическая величина силовой постоянной потенциала Леннарда– Джонса. На рис. 6 представлен логарифмический вид зависимости для ПФО и ПФО/ПИ–ПММА мембран. Полученная линейная зависимость для коэффициентов растворимости может служить подтверждением достоверности экспериментальных данных.

Сравнение свойств исследуемых мембран с известными газоразделительными мембранами. Для объективной оценки эффективности разработанных мембран была построена диаграмма Робсона [38, 39],



Рис. 5. Зависимость коэффициентов диффузии D от эффективного диаметра молекул газов $d_{3\phi^2}$ для ПФО (1), ПФО/ПИ–ПММА(5%) (2), ПФО/ПИ–ПММА(10%) (3) и ПФО/ПИ-ПММА(15%) (4) мембран.



Рис. 6. Зависимость коэффициента растворимости *S* от силовой постоянной Леннарда–Джонса для газов (ϵ/k)_{эф} для ПФО (1), ПФО/ПИ–ПММА(5%) (2), ПФО/ПИ– ПММА(10%) (3) и ПФО/ПИ–ПММА(15%) (4) мембран.

элементов свободного объема. Введение привитого сополиимида с боковыми цепями полиметилметакрилата приводит к получению мембран с повышенной селективностью, что свидетельствует о перспективности использования данного модификатора для газоразделительных мембран.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта 14.W03.31.0022 (Мегагрант Правительства Российской Федерации).

Список литературы

- [1] *Baker R. W.* Membrane Technology and Applications. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 552 p.
- [2] Li N. N., Fane A. G., Winston Ho W. S., Matsuura T. Advanced Membrane Technology and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 1016 p.
- [3] Salehi F. // Food Bioprod. Process. 2014. V. 92.
 P. 161–177.
- [4] Niknejad S. M. S., Savoji H., Pourafshari Chenar M., Soltanieh M. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2017.
 V. 14. P. 375–384.
- [5] Rybak A., Dudek G., Krasowska M., Strzelewicz A., Grzywna Z. J. // Sep. Sci. Technol. 2014. V. 49. P. 1729–1735.
- [6] Liu G., Xiangli F., Wei W., Liu S., Jin W. // Chem. Eng. J. 2011. V. 174. P. 495–503.
- [7] Yang M., Zhao C., Zhang S., Li P., Hou D. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 394. P. 149–159.
- [8] Ponomarevh A. N., Shamesa A. I. // Diam. Relat. Mater. 2009. V. 18. P. 505–510.
- [9] Sun H., Ma C., Wang T., Xu Y., Yuan B., Li P., Kong Y.
 // Chem. Eng. Technol. 2014. V. 37. N 4. P. 611–619.
- Sterescu D. M., Stamatialis D. F., Mendes E., Wübbenhorst M., Wessling M. // Macromolecules. 2006. V. 39.
 P. 9234–9242.
- [11] Niang M., Lu G. S., Schaetzel P. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 64. N 5. P. 875–882.
- [12] Zhu G.-Q., Gao Q.-C., Li Z.-H., Wang F.-G., Zhang H. // Chem. Pap. 2010. V. 64. N 6. P. 776–782.
- [13] Vauclair C., Tarjus H., Schaetzel P. // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. N 2. P. 293–301.
- [14] Polotskaya G. A., Pulyalina A. Y., Rostovtseva V. A., Toikka A. M., Saprykina N. N., Vinogradova L. V. // Polym. Int. 2016. V. 65. N 4. P. 407–414.
- [15] Пулялина А. Ю., Ростовцева В. А., Pientka Z., Виноградова Л. В., Полоцкая Г. А. // Мембраны и мембран. технологии. 2018. Т. 8. № 2. С. 93– 101 [Pulyalina A. Y., Rostovtseva V. A., Pientka Z., Vinogradova L. V., Polotskaya G. A. // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 4. P. 296–303].



которая представляет собой зависимость селективности α_{O_2/N_2} от коэффициента проницаемости P_{O_2} , где прямая линия — верхняя граница газоразделительных возможностей всех известных из научной литературы мембран. Как видно из рис. 7, мембрана ПФО относится к наиболее селективным мембранам, а введение модификатора способствует повышению селективности мембраны ПФО/ПИ–ПММА(10%). Этот факт показывает перспективность создания гибридных мембран, включающих привитые сополиимиды.

Выводы

Разработана гибридная мембрана, состоящая из полифениленоксида и привитого сополиимида с боковыми цепями полиметилметакрилата, которая характеризуется повышенной плотностью и достаточно равномерной гетерофазной структурой, сохраняющейся при включении до 15% привитого сополиимида с боковыми цепями полиметилметакрилата в матрицу поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида). Анализ транспортных свойств мембран с использованием корреляционных зависимостей для коэффициентов диффузии и растворимости газов подтверждает достоверность результатов измерения газопроницаемости и свидетельствует о том, что диффузия при газоразделении происходит в основном за счет



- [16] Полоцкая Г. А., Лебедев В. Т., Пулялина А. Ю., Виноградова Л. В. // Мембраны и мембран. технологии. 2016. Т. 6. № 3. С. 249–261 [Polotskaya G. A., Lebedev V. T., Pulyalina A. Yu., Vinogradova L. V. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 10. P. 925–936].
- [17] Гришин Д. Ф. // Высокомолекуляр. соединения. 2011. Т. 53С. № 7. С. 1168–1179 [Grishin D. F. // Polym. Sci .Ser. C. 2011. V. 53. N 1. P. 3–13].
- [18] Advincula R. C., Brittain W. J., Caster K. C., Rühe J. Polymer Brushes. Weinheim: Wiley, 2004. 483 p.
- [19] Zhang M., Müller A. H. E. // J. Polym. Sci. 2005. V. 43. P. 3461–3481.
- [20] Sheiko S. S., Sumerlin B. S., Matyjaszewski K. // Progr. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759–785.
- [21] Мелешко Т. К., Пулялина А. Ю., Тян Н. С., Полоцкая Г. А., Иванов И. В., Кукаркина Н. В., Тойкка А. М., Якиманский А. В. // Высокомолекуляр. соединения. 2017. Т. 59Б. № 2. С. 143–153 [Meleshko T. K., Pulyalina A. Yu., Tyan N. S., Polotskaya G. A., Ivanov I. V., Kukarkina N. V., Toikka A. M., Yakimansky A. V. // Polym. Sci. Ser. B. 2017. V. 59. N 2. P. 183–193].
- [22] Chenar M. P., Soltanieh M., Matsuura T., Tabe-Mohammadi A., Khulbe K. C. // J. Membr. Sci. 2006. V. 285. P. 265–271.
- [23] Полоцкая Г. А., Лебедев В. Т., Гофман И. В., Виноградова Л. В. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 9. С. 135– 143 [Polotskaya G. A., Lebedev V. T., Gofman I. V., Vinogradova L. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 9. P. 1549–1557].
- [24] Penkova A., Polotskaya G., Toikka A. // Chem. Eng. Process. 2015. V. 87. P. 81–87.
- [25] Кузнецов В. М., Тойкка А. М., Кузнецов Ю. П., Полоцкая Г. А., Хрипунов А. К. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 4. С. 554–560 [Kuznetsov V. M., Toikka A. M., Kuznetsov Yu. P., Polotskaya G. A., Khripunov A. K. // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. N 4. P. 549–554].
- [26] Полоцкая Г. А., Гладченко С. В., Пенькова А. В., Кузнецов В. М., Тойкка А. М. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 9. С. 1493–1498 [Polotskaya G. A., Gladchenko S. V., Penkova A. V., Kuznetsov V. M., Toikka A. M. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. N 9. P. 1468– 1473].
- [27] Polotskaya G. A., Penkova A. V., Toikka A. M., Pientka Z., Brozova L., Bleha M. // Sep. Sci. Technol. 2007. V. 42. N 2. P. 333–347.
- [28] Hamad F., Matsuura T. // J. Membr. Sci. 2005. V. 253. P. 183–189.
- [29] Lee H.-J., Suda H., Haraya K., Moon S.-H. // J. Membr. Sci. 2007. V. 296. P. 139–146.

- [30] Мелешко Т. К., Ильгач Д. М., Богорад Н. Н., Кукаркина Н. В., Якиманский А. В. // Высокомолекуляр. соединения. 2014. Т. 56Б. № 2. С. 128–137 [Meleshko T. K., Il'gach D. M., Bogorad N. N., Kukarkina N. V., Yakimansky A. V. // Polym. Sci. Ser. B. 2014. V. 56. N 2. P. 118–126].
- [31] Ильгач Д. М., Мелешко Т. К., Якиманский А. В. // Высокомолекуляр. соединения. 2015. Т. 57С. № 1. С. 6–24 [Ilgach D. M., Meleshko T. K., Yakimansky A. V. // Polym. Sci. Ser. C. 2015. V. 57. N 1. P. 3–19].
- [32] Мелешко Т. К., Иванов И. В., Кашина А. В., Богорад Н. Н., Симонова М. А., Захарова Н. В., Филиппов А. П., Якиманский А. В. // Высокомолекуляр. соединения. 2018. Т. 60Б. № 1. С. 16–33 [Meleshko T. K., Ivanov I. V., Kashina A. V., Bogorad N. N., Simonova M. A., Zakharova N.V., Filippov A. P., Yakimansky A.V. // Polym. Sci. Ser. B. 2018. V. 60. N 1. P. 35–50).
- [33] Pientka Z., Brozova L., Pulyalina A. Y., Goikhman M. Y., Podeshvo I. V., Gofman I. V., Saprykina N. N., Polotskaya G. A. // Macromol. Chem. Phys. 2013. V. 214. P. 2867–2874.
- [34] Крючкова С. В., Яблокова М. Ю., Алентьев А. Ю., Гасанова Л. Г., Кепман А. В. // Вестн. Моск. ун-та. 2017. Т. 58 (2). № 3. С. 126–134 [Kryuchkova S. V., Yablokova M. Y., Gasanova L. G., Kepman A. V., Alentiev A. Y. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2017. V. 72. N 3. P. 120–127].
- [35] Yampolskii Y., Alentiev A., Bondarenko G., Kostina Y., Heuchel M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. N 23.
 P. 12031–12037.
- [36] Teplyakov V. V., Meares P. // Gas. Sep. Purif. 1990.
 V. 4. P. 66–78.
- [37] Malykh O. V., Golub A. Y., Teplyakov V. V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. V. 164. N 1–2. P. 89–99.
- [38] Robeson L. M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. P. 165– 185.
- [39] Robeson L. M. // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. P. 390– 400.
- [40] Gacal B. N., Filiz V., Shishatskiy S., Rangou S., Neumann S., Abetz V. // J. Polym. Sci. 2013. V. 51.
 P. 1252–1261.
- [41] Polotskaya G., Biryulin Yu., Pientka Z., Brozova L., Bleha M. // Fuller. Nanotube. Car. N. 2004. V. 12. N 1–2. P. 365–369.
- [42] Bhole Y. S., Kharul U. K., Somani S. P., Kumbharkar S. C. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. P. 2461–2471.
- [43] Barsema J. N., van der Vegt N. F. A., Koops G. H., Wessling M. // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. P. 69–75.