

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.995.12

### МОДИФИКАЦИЯ МЕМБРАНЫ НАФИОН С ПОМОЩЬЮ РАСТВОРА ХИТОЗАНА В УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. В. Зефирова<sup>a,b,\*</sup>, В. Е. Сизова<sup>a</sup>, М. О. Галлямова<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1–2, Россия

<sup>b</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*e-mail: vv.zefirov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 21.07.2021 г.

Хитозан является перспективным биополимером для покрытия разделительных мембран проточных окислительно-восстановительных батарей. Его осаждение из раствора в угольной кислоте под давлением на мембрану Нафийон приводит к сокращению ионной проницаемости в 1.7 раза при незначительном (6%) снижении протонной проводимости. Обнаруженный эффект является следствием проникновения растворенных молекул хитозана под давлением в мембрану, благодаря чему происходит повышение однородности материала в области контакта двух полимеров и, как следствие, улучшение селективности транспортных характеристик мембраны. Модифицированный композитный сепаратор был протестирован в реальной проточной батарее и продемонстрировал повышение ее энергетической эффективности.

DOI: 10.31857/S2308113921050181

#### ВВЕДЕНИЕ

Современные электрохимические источники тока включают в себя большой спектр устройств разных типов – от литий-ионных аккумуляторов до проточных окислительно-восстановительных батарей. И если литий-ионные аккумуляторы уже широко используются в различных областях техники, то в процессе создания окислительно-восстановительных батарей возник ряд технических проблем, пока препятствующих их широкой коммерциализации [1, 2]. Несмотря на это, проточные окислительно-восстановительные батареи – одно из самых интенсивно развивающихся направлений современной электрохимической энергетики. Такие батареи состоят из двух основных частей: электродов, омываемых положительным и отрицательным электролитами, а также сепаратора (как правило, полимерной мембраны), разделяющего пространства с электролитами. Одна из главных проблем, препятствующих коммерциализации данных устройств, заключается в отсутствии эффективного сепаратора, обладающего химической стабильностью, а также способного обеспечить высокую протонную проводимость и низкую проницаемость по ионам электролитов [3]. Наиболее изученная и распространенная система проточных окислительно-восстановитель-

ных батарей – полностью ванадиевые проточные батареи, в отрицательном электролите которых находится пара  $V^{2+}/V^{3+}$ , а в положительном –  $VO_2^+/VO^{2+}$  [4]. Задачей сепаратора является физическое разделение отрицательного и положительного электролитов, предотвращение их смешивания и протекания прямых окислительно-восстановительных реакций между ними [5]. Кроме того, для замыкания протекания тока в цепи необходимо, чтобы сквозь сепаратор могли проходить носители заряда (в данных кислотных электролитах – протоны). Таким образом, эффективная мембрана должна обладать высокой селективностью по ванадийсодержащим катионам/протонам, а также иметь достаточную химическую стабильность [6].

Как правило, применяемые в проточных батареях мембраны делят на два типа: пористые и ионообменные. В случае пористых сепараторов разделение электролитов происходит с помощью физического барьера. Разница в стоксовском радиусах между ионами ванадия и протонами ( $H_3O^+$ ) позволяет использовать размер пор полимерной матрицы как инструмент контроля проводимости и селективности [7, 8]. В качестве пористых сепараторов можно использовать дешевые полиолефиновые мембраны, однако они

требуют существенной модификации для обеспечения достаточной протонной проводимости, а также очень тонкого контроля размера пор для обеспечения низкой проницаемости по катионам ванадия, ванадила и перванадила [9]. В случае ионообменных мембран ионы  $H^+$  переносятся с помощью функциональных ионных групп, таких как сульфонильная ( $-SO_3H$ ) или карбоксильная ( $-COOH$ ) [10]. Среди ионообменных мембран наиболее эффективной и широко распространенной является коммерческая мембрана Нафион. Она обладает высокой протонной проводимостью и хорошей химической стабильностью [11]. Однако высокая стоимость, а также значительная проницаемость по ионам ванадия заставляют исследователей искать пути ее оптимизации [12, 13]. Так, было показано, что на эффективность мембран Нафион можно влиять с помощью рабочей температуры батареи [14], толщины мембраны и условий ее предобработки [15], концентрации кислоты в электролите [16]. Кроме того, в целях повышения ионной селективности (т.е. отношения протонной проводимости к проницаемости по ионам ванадия), создают композитные мембраны на основе Нафион и различных пористых матриц – как из ПП и ПТФЭ [17, 18], так и из хитозана, наносимого послойно на исходную мембрану [19, 20]. Хитозан – полимер, получаемый из природного вещества хитина, использующийся для модификации широкого спектра материалов: от мембран для фильтрации до биомедицинских приложений [21–24]. Он дешев, а также обладает достаточной электрохимической стабильностью, что делает его перспективным материалом для модификации сепараторов ванадиевых проточных батарей [25, 26]. Как правило, при модификации полимерных сепараторов хитозан осаждают из раствора в уксусной кислоте. Однако также известно, что хитозан можно осаждать из раствора в угольной кислоте (образующейся в результате химической реакции воды и диоксида углерода под давлением) [27]. При этом можно ожидать, что высокое давление среды позволит растворенным молекулам хитозана проникать более глубоко в мембрану, что положительно скажется на однородности модификации и, как следствие, на транспортных характеристиках.

В настоящей работе было предложено провести модификацию коммерческих мембран Нафион с помощью осаждения хитозана из раствора в угольной кислоте. В результате такой модификации в полимерной матрице был осажден тонкий слой хитозана, препятствующий кроссоверу ионов ванадия. Был получен ряд образцов композитных мембран, отличающихся временем осаждения хитозана. Композитные мембраны были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии. Также были получены данные по протонной проводимости и проницае-

мости по катионам, содержащим ванадий, для всех типов мембран.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Объектом модификации служила коммерческая мембрана Нафион 112 (здесь и далее Нафион) толщиной 50 мкм, компании “DuPont”, США [28]. Хитозан сорта medium molecular weight № 448877 (“Aldrich”) использовали для осаждения на поверхность мембраны. Серная кислота (99%, “Химмед”) и деионизированная вода (10 МОм·см, получена с помощью установки “MilliQ RiOs-DI 3UV”) служили электролитом для измерения транспортных свойств. Сульфат ванадила (IV) (abcr GmbH, Германия) использовали для получения электролита для тестирования в составе ванадиевых проточных батарей, а также измерения проницаемости мембран по ванадил-ионам. Диоксид углерода (99.995%, Московский газоперерабатывающий завод) применяли для проведения модификации. Все опыты под давлением проводили в автоклавах из нержавеющей стали с титановыми рубашками производства ИОХ РАН.

### *Методы*

**Модификация мембран.** Для проведения модификации готовили раствор хитозана в угольной кислоте. В автоклав с магнитной мешалкой объемом 23 мл помещали 100 мг хитозана, 10 мл воды. Реактор герметично закрывали, через капилляр в него нагнетали  $CO_2$  до давления 300 атм. при 25°C. В режиме постоянного перемешивания система находилась 1 неделю (предыдущие работы показывают, что этого времени достаточно для достижения стационарной концентрации хитозана за счет его растворения в данной среде) [27, 29].

Перед проведением модификации мембраны Нафион подвергали классической процедуре предобработки: мембраны 1 ч выдерживали в 3%-ном перексиде водорода при 70°C, затем 30 мин в 0.5 М  $H_2SO_4$  при 70°C и 1 ч в деионизированной воде при 25°C. После этого мембраны помещали в автоклав с растворенным хитозаном, куда заново нагнетали  $CO_2$  под давлением в 300 атм. при 25°C. Затем систему выдерживали в течение заданного периода времени: 3, 24, 72 или 216 ч. По истечении необходимого количества часов автоклав декомпрессировали и мембрану помещали в воду для последующего изучения. Таким образом, были получены образцы Нафион\_3, Нафион\_24, Нафион\_72 и Нафион\_216, где цифры характеризуют время модификации, а также референсный немодифицированный (но предобработанный) образец Нафион\_0.

**Исследование морфологии.** Поверхность образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе “Supra 40” (“Carl Zeiss”, Германия) в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ без напыления металла на образец.

**Измерение проницаемости по ионам ванадия.** Значения проницаемости по катионам ванадила получали с использованием двухсосставной ячейки, между половинами которой помещали исследуемую мембрану. В правую ячейку вводили водный раствор 1 М  $MgSO_4$  + 2.5 М  $H_2SO_4$ , в левую – 1 М  $VOSO_4$  + 2.5 М  $H_2SO_4$ . При визуальном изменении концентрации катионов ванадила в правой части (появление характерной голубой окраски) данный раствор извлекали для последующего изучения с помощью спектрофотометра Helios Alpha ( $\lambda = 756$  нм,  $l = 1$  см,  $\epsilon = 16.15 \pm 0.05$  л/моль см). Согласно работе [30], проницаемость по катионам ванадила  $P$  определяли, используя уравнение

$$C_r = \frac{SP}{V\delta} C_l t, \quad (1)$$

где  $C_r$  и  $C_l$  – концентрация катионов ванадила в получайках (концентрация в левой ячейке слабо изменялась в ходе изучения процесса транспорта),  $S$  – эффективная площадь мембраны,  $P$  – проницаемость,  $\delta$  – толщина мембраны,  $V$  – объем каждой получайки.

Проницаемость по катионам ванадила изучали ввиду их ярко выраженного пика поглощения, а также из-за наличия в литературе большого количества сведений для сравнения именно для этих ионов.

Концентрация катионов ванадила в исследуемой получайке не превышала 0.05 моль/л, что значительно меньше концентрации в левой получайке. Это позволило нам использовать для расчетов уравнение (1).

**Измерение протонной проводимости и сопротивления.** Протонную проводимость образцов находили в классическом эксперименте в четырехэлектродной ячейке с платиновыми электродами методом импеданс-спектроскопии [30]. Для определения импеданса системы использовали прибор “Autolab PGSTAT 302” со встроенным модулем частотного анализа FRA32M. Каждую получайку заполняли водным раствором 2.5 М серной кислоты. Протонную проводимость вычисляли с помощью уравнения

$$\sigma = \frac{\delta}{(R_1 - R_2)S}, \quad (2)$$

в котором  $\delta$  – толщина мембраны,  $R_1$  – сопротивление электролита вместе с образцом,  $R_2$  – сопротивление электролита без образца,  $S$  – эффективная площадь мембраны ( $0.785$  см<sup>2</sup>).

**Тестирование в ячейке ванадиевой проточной батареи.** Для тестирования использовали ячейку ванадиевой проточной батареи с активной площадью электродов 5 см<sup>2</sup> в сборе с резервуарами с электролитом и насосами для прокачки электролита через ячейку. Каждый электрод представлял собой двуслойную углеродную бумагу TGP-H-090 Toiga с нанесенной на нее сажей Vulcan XC72 Cabot с плотностью нанесения 0.5 мг/см<sup>2</sup> и полимерного связующего Нафион с плотностью нанесения 0.2 мг/см<sup>2</sup>.

Резервуары с электролитом заполняли 20 мл водного раствора 1.0 М V(IV) и 2.5 М  $H_2SO_4$ . После этого ячейку заряжали в режиме постоянного напряжения до 1.6 В при прокачке через нее электролитов. Ячейку считали заряженной, когда величина тока опускалась ниже 5 мА см<sup>-2</sup>. Затем положительный электролит, содержащий ионы V(V), заменяли на 1.0 М V(IV) и 2.5 М  $H_2SO_4$ , таким образом, получали разряженную систему, готовую к циклированию. В одном резервуаре содержались ионы V(IV), во втором – ионы V(III). При циклировании электролиты прокачивали через электроды с помощью двух перистальтических насосов, при этом оба электролита находились в атмосфере аргона. Циклирование проводили гальваностатически в диапазоне напряжений 1.6–1.0 В и при плотности тока от 40 до 100 мА/см<sup>2</sup>. По кривым заряд–разряд определяли эффективность по заряду  $CE$ , напряжению  $VE$  и энергии  $EE$  по формулам

$$CE = \frac{\tau_d}{\tau_c} \quad (3)$$

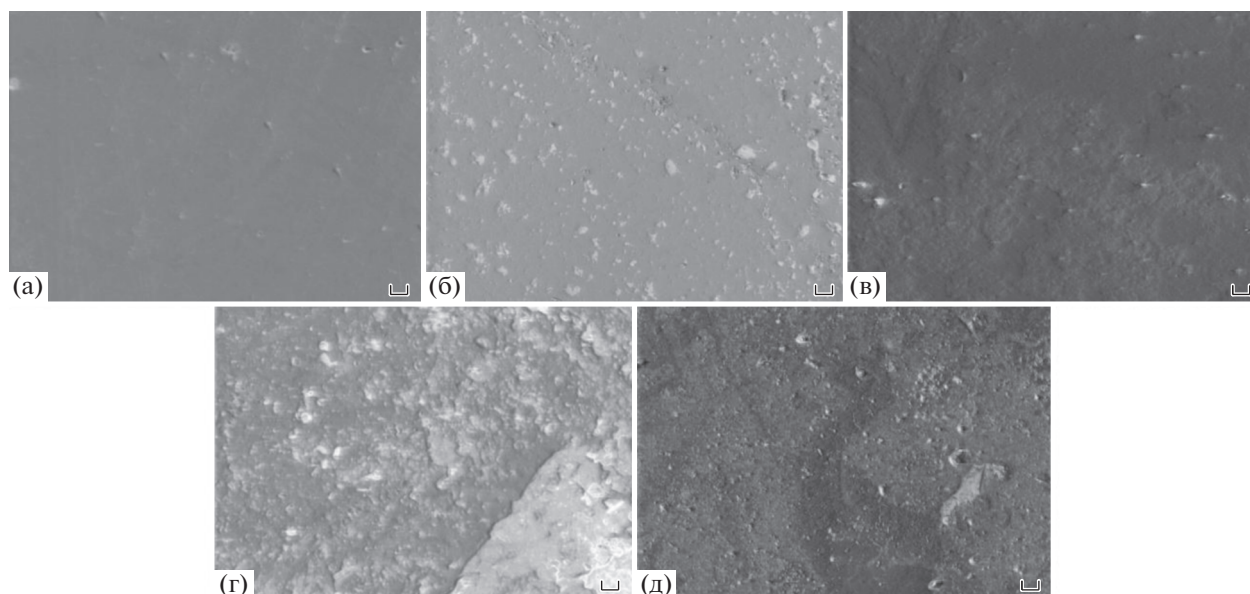
$$VE = \frac{U_d}{U_c} \quad (4)$$

$$EE = CE \times VE, \quad (5)$$

где  $\tau_d$  и  $\tau_c$  – время заряда и разряда, а  $U_d$  и  $U_c$  – среднее напряжение заряда и разряда циклов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования морфологии полученных мембран представлены на рис. 1. Хорошо видно, что с увеличением продолжительности осаждения хитозана существенно меняется морфология образца. Так, референсный образец Нафион\_0 (рис. 1а) обладает достаточно однородной гладкой поверхностью, а после трехчасового осаждения хитозана (рис. 1б) на поверхности появляются заметные неоднородности, которые можно считать образованиями из хитозана. Кроме того, на основании наших предыдущих работ, можно предположить, что осажденный хитозан присутствует не только в этих неоднородностях, но и тонким слоем покрывает значительную часть поверхности мембраны [29, 31]. Однако из-



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения поверхности мембран Нафион, исходной (а) и с нанесенным слоем хитозана в течение 3 (б), 24 (в), 72 (г), 216 ч (д) соответственно. Увеличение 2000, размер масштабной линии 2 мкм. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

за развитой геометрией поверхности мембраны при больших увеличениях эту пленку сложно визуализировать. При дальнейшем возрастании продолжительности осаждения поверхность мембраны все заметнее покрывается хитозаном. Для образца Нафион\_216 явно различимое хитозановое покрытие занимает большую часть мембраны и имеет значительные неоднородности на поверхности.

Для установления транспортных свойств мембран были определены их протонная проводимость и проницаемость по катионам ванадила (табл. 1). Как и ожидалось, в результате модификации полимерных мембран наблюдается снижение проницаемости по катионам ванадила с  $3.0 \text{ см}^2/\text{мин}$  до  $1.7 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{мин}$  для референсного образца Нафион\_0 и мембраны Нафион\_216, модифицированной хитозаном в течение 216 ч соответственно. В то же время отмечено незначительное монотонное снижение протонной проводимости с 90.4 до 85.0 мСм/см. Данный факт можно объ-

яснить тем, что крупные молекулы хитозана при осаждении создают слой с порами, достаточными для транспорта протонов. Как было отмечено выше, несмотря на сложность визуализации, мы предполагаем, что механизм осаждения хитозановой пленки аналогичен механизму, описанному в наших предыдущих работах, и позволяет сформировать тонкий слой на поверхности мембран [29, 31]. Присутствие такого слоя оказывает незначительное влияние на протонную проводимость. При этом, в силу разницы стоксовских радиусов гидратированного протона (0.24 нм) и катиона ванадия (более 0.6 нм), пленка осажденного хитозана создает заметный механический барьер для ванадил-ионов, в результате чего уменьшается ионная проницаемость модифицированных мембран [32]. Последняя в отличие от протонной проводимости существенно зависит от толщины и площади осажденной пленки: в результате модификации кроссовер ванадия снижается в 1.7 раза. Кроме того, стоит отметить тот

**Таблица 1.** Транспортные характеристики референсной и модифицированных мембран

Образец	Протонная проводимость, мСм/см	Проницаемость по катионам ванадила $P \times 10^{-6}, \text{ м}^2/\text{мин}$	Ионная селективность $S \times 10^7, \text{ мСм мин см}^{-3}$
Нафион_0	$90.4 \pm 1.3$	$3.0 \pm 0.1$	$3.0 \pm 0.1$
Нафион_3	$89.9 \pm 0.9$	$3.1 \pm 0.1$	$2.9 \pm 0.1$
Нафион_24	$86.3 \pm 1.1$	$3.0 \pm 0.1$	$2.9 \pm 0.1$
Нафион_72	$84.9 \pm 1.1$	$2.8 \pm 0.2$	$3.0 \pm 0.2$
Нафион_216	$85.0 \pm 1.3$	$1.7 \pm 0.2$	$5.0 \pm 0.2$

факт, что матрица хитозана протонируется в кислых средах, что делает ее поликатионом. В результате этого возникает дополнительный электростатический барьер для положительно заряженных ионов с сохранением путей транспорта протонов.

Ионная селективность – ключевой фактор, определяющий баланс между протонной проводимостью и проницаемостью по катионам ванадия. При малом времени экспонирования селективность модифицированных мембран остается неизменной, т.е. сокращение ионной проницаемости компенсируется падением протонной проводимости (табл. 1). А при длительном времени экспонирования образца (216 ч) сокращение ионной проницаемости заметно превалирует над падением протонной проводимости, что приводит к выраженному (60%) росту селективности. Однако дальнейшее увеличение времени экспонирования не вызывает заметных изменений транспортных характеристик мембран. Это, видимо, связано с тем, что за 216 ч на мембране достигается стационарный предел осаждения растворенного хитозана, и при дальнейшем экспонировании осажденный слой не увеличивается. Данное предположение подтверждается сохранением значений транспортных характеристик мембран при большем времени их экспонирования. Дополнительные слои хитозана, вероятно, можно нанести путем экспонирования модифицированных образцов в растворе полианиона, и затем вновь, поликатиона – хитозана, однако это исследование не входило в нашу задачу и будет проведено в дальнейшем.

Для тестирования в составе реальной ванадиевой проточной батареи был выбран образец Нафион\_216, как обладающий наибольшей селективностью из всех модифицированных мембран. Тестирование образца Нафион\_0, предобработанного по классической схеме, было выполнено для сравнения полученных результатов. Тесты проводили при плотности тока от 40 до 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Характер зависимости эффективности по заряду от величины плотности тока выглядит в соответствии с ожиданиями и литературными данными: с увеличением плотности тока и, как следствие, скорости заряда/разряда батареи, кроссовер ионов ванадия становится менее значимым (рис. 2а). Это приводит к монотонному росту эффективности как для референсной мембраны Нафион\_0, так и для модифицированной мембраны Нафион\_216. Слой хитозана на поверхности мембраны обеспечивает дополнительное препятствие транспорту содержащих ванадий катионов, что позволяет достичь более высоких значений эффективности по заряду с использованием композитной мембраны Нафион\_216. Снижение эффективности по напряжению (рис. 2б) с увеличением плотности тока для обоих типов об-

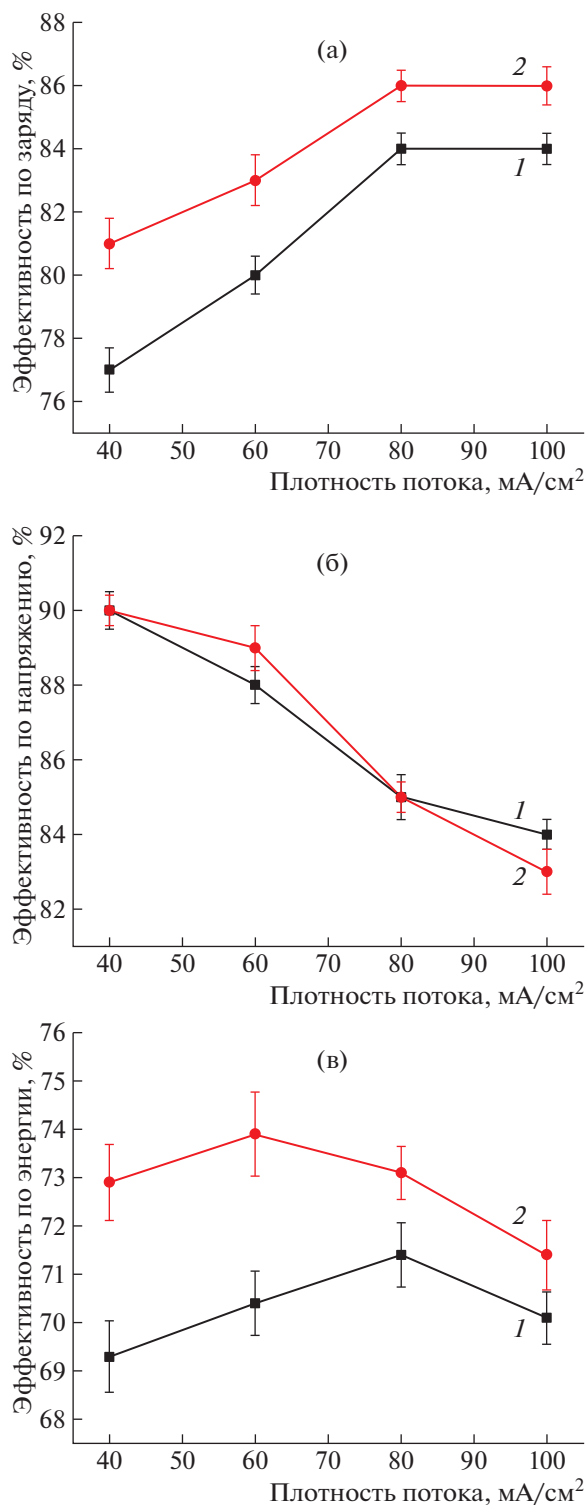


Рис. 2. Эффективность ванадиевых проточных батарей по заряду (а), напряжению (б) и энергии (в) для референсной мембраны Нафион\_0 (1) и мембраны Нафион\_216, модифицированной хитозаном в течение 216 ч (2).

разцов связано с ростом омических и активационных потерь, а также потерь, обусловленных массопереносом [33]. Величины эффективностей по напряжению можно считать равными в преде-

лах погрешности для обоих типов образцов. В результате наблюдается повышение эффективности по энергии (рис. 2в) ячейки с мембраной Нафион\_216 по сравнению с обычным Нафионом: до 3.5% при низкой плотности тока и до 1.5% при плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осаждение хитозана из раствора в угольной кислоте под давлением приводит к эффективной модификации мембраны Нафион. Высокое давление среды нанесения, вероятно, позволяет растворенным молекулам хитозана проникать в мембрану, что положительно сказывается на однородности модификации в области контакта хитозана и Нафиона и, как следствие, на транспортных характеристиках полимерного композита. Полученные композиты характеризуются пониженной ионной проводимостью по катионам ванадила, что обеспечивается созданием эффективного барьера из хитозановой пленки, препятствующей транспорту таких катионов. Несмотря на то, что осаждаемая пленка хитозана слабо влияет на протонную проводимость композитов, ионная селективность (определяющая баланс между протонной проводимостью и проницаемостью по ионам ванадия) практически не меняется при увеличении продолжительности модификации (при времени экспонирования до 72 ч) и остается такой же, как и у немодифицированной мембраны. Существенных изменений селективности удается достичь только при максимальной длительности осаждения растворенного хитозана в процессе долговременной экспозиции. В этом случае сокращение ионной проницаемости по ионам ванадия начинает превалировать над падением протонной проводимости, что приводит к существенному (60%) повышению селективности мембран. Такое улучшение селективности заметно отражается и на работе модифицированной мембраны в составе реальной ванадиевой проточной батареи. Эффективность по энергии батареи с модифицированной мембраной вырастает при всех значениях плотности тока в диапазоне от 40 до 100 мА/см<sup>2</sup>.

Исследование ионной селективности образцов проведено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-33-90197).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Girishkumar G., McCloskey B., Luntz A.C., Swanson S., Wilcke W. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1 № 14. P. 2193.
2. Leung P., Li X., Ponce De León C., Berlouis L., Low C.T.J., Walsh F.C. // *RSC Adv.* 2012. V. 2. № 27. P. 10125.
3. Minke C., Turek T. // *J. Power Sources.* 2015. V. 286. P. 247.
4. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q. // *J. Appl. Electrochem.* 2011. V. 41. № 10. P. 1137.
5. Shi Y., Eze C., Xiong B., He W., Zhang H., Lim T.M., Ukil A., Zhao J. // *Appl. Energy.* 2019. V. 238. P. 202.
6. Gubler L. // *Curr. Opin. Electrochem.* 2019. V. 18. P. 31.
7. Xu W., Li X., Cao J., Zhang H., Zhang H. // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 1.
8. Xi X., Ding C., Zhang H., Li X., Cheng Y., Zhang H. // *J. Power Sources.* 2015. V. 274. P. 1126.
9. Lu W., Yuan Z., Zhao Y., Zhang H., Zhang H., Li X. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 8. P. 2199.
10. Maurya S., Shin S.H., Kim Y., Moon S.H. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 47. P. 37206.
11. Kraytsberg A., Ein-Eli Y. // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. № 12. P. 7303.
12. Xi J., Wu Z., Qiu X., Chen L. // *J. Power Sources.* 2007. V. 166. № 2. P. 531.
13. Schwenzler B., Zhang J., Kim S., Li L., Liu J., Yang Z. // *ChemSusChem.* 2011. V. 4. № 10. P. 1388.
14. Xi J., Jiang B., Yu L., Liu L. // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 522. P. 45.
15. Schmidt-Rohr K., Chen Q. // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. № 1. P. 75.
16. Tang Z., Svoboda R., Lawton J.S., Aaron D.S., Papan-drew A.B., Zawodzinski T.A. // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 9. P. F1040.
17. Teng X., Dai J., Su J., Zhu Y., Liu H., Song Z. // *J. Power Sources.* 2013. V. 240. P. 131.
18. Kim H.T.H.G., Kim R., Kim S., Choi C., Kim B., Guim H., Kim H.T.H.G. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 60. P. 401.
19. Lu S., Wu C., Liang D., Tan Q., Xiang Y. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 47. P. 24831.
20. Huang X., Zhang S., Zhang Y., Zhang H., Yang X. // *Polym. J.* 2016. V. 48. № 8. P. 905.
21. Paul M., Jons S.D. // *Polymer (Guildf).* 2016. V. 103. P. 417.
22. Mokhena T.C., Luyt A.S. // *J. Clean. Prod.* 2017. V. 156. P. 470.
23. Xia W., Xie M., Feng X., Chen L., Zhao Y. // *Macromol. Res.* 2018. V. 26. № 13. P. 1225.
24. Hu F., Li T., Zhong F., Wen S., Zheng G., Gong C., Qin C., Liu H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. № 36. P. 1.
25. Yue M., Zhang Y., Wang L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127 № 5. P. 4150.
26. Nguyen T.T.B., Hein S., Ng C.-H., Stevens W.F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 107. № 4. P. 2588.
27. Khokhlova M.A., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // *Colloid Polym. Sci.* 2012. V. 290. № 15. P. 1471.
28. Nouel K.M., Fedkiw P.S. // *Electrochim. Acta.* 1998. V. 43. № 16–17. P. 2381.
29. Zefirov V.V., Pigaleva M.A., Sergeev V.G., Gallyamov M.O. // *Polymer Science A.* 2020. V. 62. № 2. P. 123.
30. Sizov V.E., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Stevenson K.J. // *J. Supercrit. Fluids.* 2018. V. 137. P. 111.
31. Zefirov V.V., Sizov V.E., Gulin A.A., Gallyamo M.O.V. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. № 26. P. 1.
32. Di M., Hu L., Gao L., Yan X., Zheng W., Dai Y., Jiang X., Wu X., He G. // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 399. P. 125833.
33. Jiang B., Wu L., Yu L., Qiu X., Xi J. // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 510. P. 18.