ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2022, том 56, № 2, с. 130–136

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541(64+15)

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ МЕЛАМИНОВЫХ ГУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИЦИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2022 г. Ю. М. Шульга[a], **, Е. Н. Кабачков[a, b], В. И. Корепанов[c], Г. А. Кичигина[a], *, П. П. Кущ[a], Д. П. Кирюхин[a], Н. Н. Дремова[a], С. А. Баскаков[a], Rahul Vaish[d], Yogesh Kumar[e]

[a]*ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, Московская обл., Черноголовка, 1, 142432 Россия*

[b]*Научный центр в Черноголовке РАН, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия*

[c]*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, ул. Академика Осипьяна, 6, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия*

[d]*School of Engineering, Indian Institute of Technology Mandi, Himachal Pradesh, 175 005, India*

[e]*Department of Physics, A R S D College, University of Delhi, 110 021 New Delhi, India*

**E-mail: kga@icp.ac.ru*

***E-mail: yshulga@gmail.com*

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.
После доработки 09.03.2021 г.
Принята к публикации 12.03.2021 г.

Исследован процесс гидрофобизации меламиновых губок. В качестве гидрофобизаторов использованы растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена в ацетоне и смеси растворителей фреон 113+аммиак, имеющие разную длину цепи и концевые группы. Состав и структура гидрофобизированных меламиновых губок изучены методами рентгеновской фотоэлектронной и рамановской спектроскопии, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что обработка растворами теломеров тетрафторэтилена, позволяет придать гидрофильному материалу высокогидрофобное состояние, характеризующееся краевым углом смачивания водой порядка 135–140°С. Это существенно повышает эксплуатационные характеристики и расширяет возможности практического применения меламиновых губок.

Ключевые слова: теломеры тетрафторэтилена, меламиновая губка, гидрофобизация, контактный угол смачивания, рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119321040124

Область применения меламиновых губок можно существенно расширить путем их модификации. В частности, из литературы известно, что гидрофобные меламиновые губки (**МГ**) являются эффективными материалами для удаления масел и органических растворителей из воды. Для гидрофобизации МГ использовались силаны, силоксаны, фторсодержащие силаны и композиции на их основе [1–5]. Для создания гидрофобных и супергидрофобных покрытий на поверхности различных материалов активно используются фторорганические соединения. В связи с этим определенный интерес вызывает возможность применения для этих целей теломеров тетрафторэтилена (**ТФЭ**). Подробное описание основных свойств, радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ, а также описание механизма и кинетики процесса их получения, можно найти в ряде публикаций [6–8]. Использование растворов теломеров ТФЭ позволяет преодолеть трудности создания композитов и защитных покрытий на основе промышленного политетрафторэтилена, обусловленные его нерастворимостью и невозможностью применения жидкофазных технологий. С применением радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ получены гидрофобные термостойкие покрытия различных материалов (текстильные, целлюлозосодержащие, высокопористые керамические материалы [9–11], стеклоткань и др. [12, 13]).

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса гидрофобизации меламиновой губки с использованием теломеров ТФЭ, радиационно-синтезированных в ацетоне и бинарном растворителе фреон 113+ аммиак. Структура и морфология модифицированных образцов

МГ детально исследованы с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использована меламиновая губка производства ООО "Белспонж" (Кобрин, Беларусь), полученная из меламина ($C_3H_6N_6$), произведенного компанией BASF SE (Германия). Удельный вес губки составлял 10.8 мг/см^3. Модификация губки проводилась без ее предварительной обработки. Для приготовления растворов теломеров тетрафторэтилена использовали следующие химические вещества: газообразный тетрафторэтилен (C_2F_4, ТФЭ), содержащий 0.02% примесей, ацетон, трифтортрихлорэтан ($C_2F_3Cl_3$, фреон 113), газообразный аммиак (NH_3). Все реактивы специальной дополнительной очистке не подвергались. Радиационно-инициированная полимеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовили по стандартной методике: в стеклянную ампулу емкостью 100 мл помещали определенное количество растворителя, удаляли растворенный воздух и при 77 K конденсировали в ампулу необходимое количество тетрафторэтилена, ампулу запаивали. При проведении реакции в бинарном растворителе фреон 113+ NH_3 газообразный аммиак намораживался в ампулу при 77 K. Систему перемешивали при комнатной температуре и облучали γ-лучами ^{60}Co на УНУ "Гамматок-100" при мощности дозы 3.2 Гр/с. Концентрация ТФЭ в ацетоне составляла 1.0 ± ± 0.01 моль/л, во фреоне 113–0.5 ± 0.01 моль/л, концентрация аммиака 0.11 ± 0.01 моль/л. Концентрации полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Точность измерения составляла ± 0.5%.

Модифицирование МГ теломерами проводили методом окунания. Обработка образцов включала следующие операции: погружение МГ в раствор теломера (30–40 с), отжим образца для удаления избытка раствора, сушка при 40°C в течение 40 мин и нагревание при 150°C в течение 20 мин. Процесс пропитки проводился неоднократно. После каждого цикла пропитки и нагрева количество нанесенного теломера оценивали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов ~2.9–3.0 мас. %.

Спектры комбинационного рассеяния (КР, рамановские спектры) были измерены с помощью микро-рамановской системы Bruker Senterra. Длина волны возбуждения составляла 532 нм, мощность лазера ~2 мВт в точке образца с перетяжкой пучка ~1 мкм. Краевой угол смачивания водой измеряли на приборе ОСА 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре. Электронные микрофотографии получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5910LV (энергия электронов 20 кВ, давление в камере 2 × 10^{-5} Па). Спектры РФЭС получены на электронном спектрометре Specs PHOIBOS 150 MCD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате радиационной теломеризации тетрафторэтилена в ряде растворителей, в том числе, в ацетоне и в смеси $C_2F_3Cl_3$ + NH_3, образуются теломеры с общей формулой R_1–$(C_2F_4)_n$–R_2. Концевые функциональные группы R_1 и R_2 состоят из фрагментов молекул ацетона (H, CH_3, CH_2COCH_3) в случае теломера 1 (Т1) и фреона и аммиака ($C_2F_3Cl_2$, Cl, H, NH_2) в случае теломера 2 (Т2). О наличии указанных концевых групп в составе теломеров свидетельствуют результаты элементного анализа, а также их ИК-спектры, которые подробно описаны в [14–16].

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Длина цепи *n* для случая Т2 была оценена по результатам элементного анализа на содержание хлора и азота. Наличие азота подтверждает факт вхождения аминогруппы в состав теломера. Длина цепи зависит от концентрации аммиака в растворителе. При концентрации аммиака 0.11 ± 0.01 моль/л средняя длина цепи составляет 45–50 единиц ТФЭ. Длина цепи в случае Т1 равна составляет ~15–20. Косвенно длину цепи *n* можно оценить с помощью термогравиметрического анализа (**ТГА**). Потеря массы образца с аминогруппами (образцы Т2) начинается при 220°C, а при 350°C составляет 4 мас. %. В случае Т1, где длина цепи намного меньше, небольшая потеря веса наблюдается уже при 150°C. Потери массы при 150 и 350°C составляют 4 и 22 мас. % соответственно. Эти результаты важны при создании теломерных покрытий и нагревании образцов. Их необходимо также учитывать при выборе температурного режима, при котором будут использоваться модифицированные материалы, поскольку полученное гидрофобное покрытие должно иметь соответствующую термостабильность.

В ИК-спектрах обоих теломеров Т1 и Т2 наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются в области ~1150 и 1200 см$^{-1}$. По частоте, соотношению интенсивностей эти полосы практически совпадают с полосами поглощения валентных колебаний C–F группы CF_2 ПТФЭ. В спектре теломера Т1 помимо полос поглощения тетрафторэтиленовой цепи наблюдаются дополнительные полосы, относящиеся к колебаниям фрагментов молекул ацетона, входящих в состав теломера в области 1300–1400, 1700–800 см$^{-1}$.

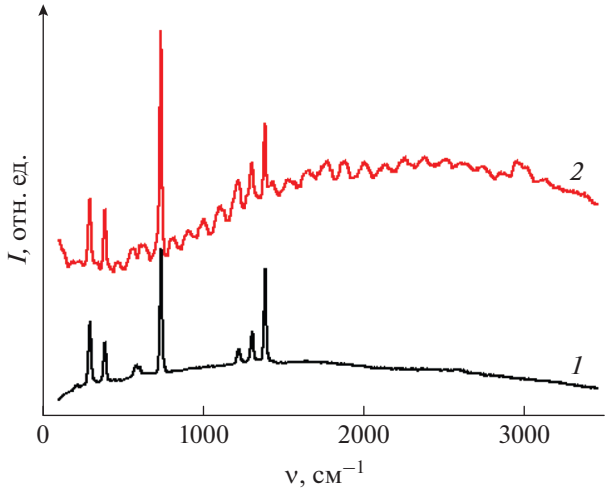

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния ПТФЭ (*1*) и сухого порошка теломера Т2 (*2*).

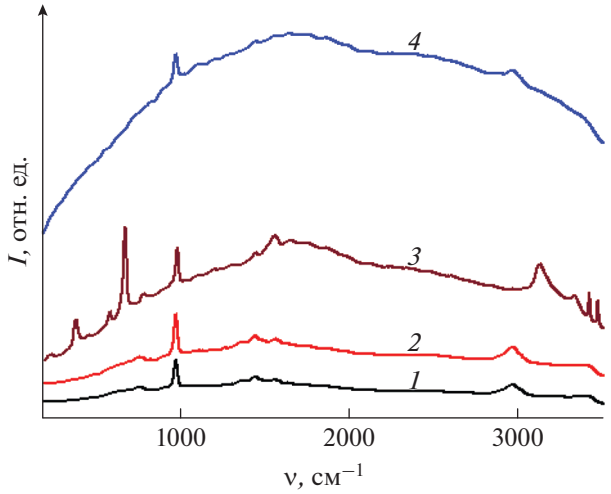

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния чистой меламиновой губки (*1*), образца 1 (Т1) (*2*), мономера меланина (*3*), образца 4 (Т2) (*4*).

Наиболее интенсивная полоса регистрируется в области 1750 $см^{-1}$ она относится к колебаниям связи C=O [14, 15]. В состав теломера Т2 в качестве концевых входят фрагменты молекулы фреона 113 и NH_3. В ИК-спектре фреона ($C_2F_3Cl_3$) интенсивные полосы поглощения наблюдаются в области 800–1200 $см^{-1}$, они регистрируются вместе с полосами валентных колебаний C–F, приводя к их небольшому уширению. О вхождении аминогрупп в состав теломера свидетельствует появление характерных полос поглощения в областях 1300–1700 и 2800–3650 $см^{-1}$. Валентные колебания связи N–H аминогруппы наблюдаются в области 3200–3400 $см^{-1}$, а деформационные колебания регистрируются в области 1650 $см^{-1}$ [16]. Полосы поглощения всех концевых групп Т1 и Т2 по форме и соотношению интенсивностей совпадают с полосами в ИК-спектрах соответствующих растворителей, но все они смещены по частоте. Наблюдаемое смещение частот колебаний означает, что они не связаны с остатками растворителя после его удаления из реакционной смеси по завершении процесса, а относятся к фрагментам растворителей, входящих в состав фторуглеродных цепей тепломера в качестве концевых групп.

Изучение рамановских спектров теломеров ТФЭ с концевыми аминогруппами показало, что в спектрах КР, как и в спектрах ИК-поглощения, положения основных пиков ПТФЭ и теломера Т2 (рис. 1) совпадают друг с другом с точностью 1–2 $см^{-1}$. Основное различие между этими двумя спектрами – высокий люминесцентный фон, наблюдаемый в спектрах теломера.

Эта фоновая интенсивность, по крайней мере, в 10 раз выше, чем у полос комбинационного рассеяния, что приводит к низкому отношению сигнал/шум последних, поэтому подробное различие между спектрами комбинационного рассеяния ПТФЭ и теломеров не будет обсуждаться в данной работе. К числу возможных люминесцентных дефектов теломеров относятся двойные связи C=C, которые могут образовываться при облучении на стадии реакции теломеризации. Следовательно, сам люминесцентный фон может служить полезным.

В спектре меламиновой губки (кривая *1*) пик при 985 $см^{-1}$ остается наиболее интенсивным, а полосы при 675, 3130, 3318, 3417 и 3468 $см^{-1}$ исчезают. Следовательно, в меламиновой губке отсутствуют связи N–H, но появляются связи C–H (широкий пик при 2900 $см^{-1}$). Пропитка губки раствором теломера с последующей сушкой не приводит к появлению дополнительных пиков в спектре (кривые *2* и *4*). Вероятно, низкая концентрация и ионный характер связей приводят к незначительному вкладу колебаний теломера в спектры КР. Однако, как отмечалось выше, характерным маркером теломеров является неструктурированный фон, интенсивность которого увеличивается с увеличением содержания теломеров (кривые *2* и *4*).

Губки из чистого меламина не могут быть хорошо визуализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**), поскольку они являются диэлектриками. Эта проблема может быть решена путем пропитки этих образцов оксидом графена (**ОГ**). После восстановления ОГ в парах гидразина композит ОГ/ МГ приобрел достаточную проводимость для эффективной визуализации с помощью СЭМ. Микрофотографии композита ОГ/МГ представлены на рис. 3. Открытая сетка губки представляет собой гладкую стержнеобразную структуру треугольного сече-

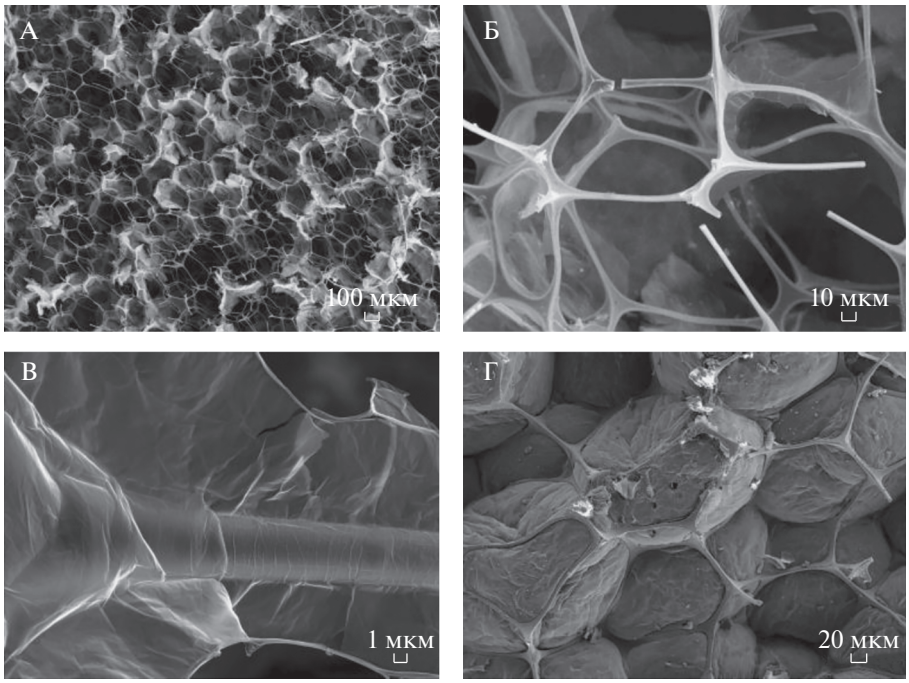

Рис. 3. СЭМ-изображения различных участков меламиновой губки, пропитанной восстановленным оксидом графена для повышения электропроводности.

ния толщиной 2–4 мкм, которая становится толще ближе к стыкам. Суставные узлы бывают тройными и четверными. Также видно, что листы ОГ распределены внутри губки неравномерно. В некоторых местах виден четкий каркас из меламина, в то время как в некоторых местах листы ОГ свисают над рамой в виде пузырьков.

Характерный интервал сети МГ имеет размер, который может быть виден как на СЭМ, так и на оптических изображениях. На рис. 4 приведена фотография участка губки, обработанной теломерами. В некоторых местах наблюдаются свисающие чешуйки теломера в оправе губки. Размер отдельных чешуек позволяет сфокусировать на них лазерный луч и получить рамановский спектр. По спектру КР эти чешуйки были идентифицированы, как кластеры, состоящие из теломеров.

Из более широкого оптического изображения (рис. 5) видно, что такие теломерные кластеры наблюдаются по всей сети губок.

Поскольку все исследуемые образцы являются диэлектриками, при исследовании положения линий РФЭС возникает вопрос о калибровке спектров. Решение этой проблемы осложняется тем, что, как показано выше, в случае губок, обработанных теломерами, последние присутствуют в каркасе губки в виде хлопьев, которые имеют разные размеры и формы. Кроме того, что наиболее важно, эти хлопья могут контактировать или не контактировать с каркасом губки, а это означает, что эффект зарядки для разных частиц теломеров может быть разным. Поэтому в данной работе метод РФЭС используется только для определения состава образцов в приповерхностном слое. На рис. 6 показан спектр РФЭС широкого сканирования для МГ губки, модифицированной теломером. В дополнение к ожидаемым элементам (C, N, F) в спектре присутствуют так называемые технологические примеси и поверхностные загрязнения. К поверхностным загрязнителям относятся углеводороды (частично окисленные углеводороды), которые образуются на поверхности во время хранения образцов на воздухе. Технологические примеси включают следы побочных продуктов, которые присутствовали в каталитической среде при производстве меламиноформальдегидной смолы. В табл. 2 перечислены элементы, обнаруженные методом РФЭС. Анализируя содержание элементов (табл. 2), отметим важный факт, что в губке с Т2 содержание азота выше, чем в чистой МГ и в губке с Т1. Это означает, что в теломере Т2 действительно присутствует большое количество азотсодержащих групп.

Хлор также присутствует в небольшом количестве в этом образце. Это подтверждено также результатами элементного анализа и выводами о вхождении фрагментов молекул фреона 113 и аммиака в состав теломера в качестве концевых групп. Обработка теломером приводит к снижению концентрации кислорода, серы и натрия в зоне анализа РФЭС. Уменьшение содержания этих элементов нельзя описать простым разбав-

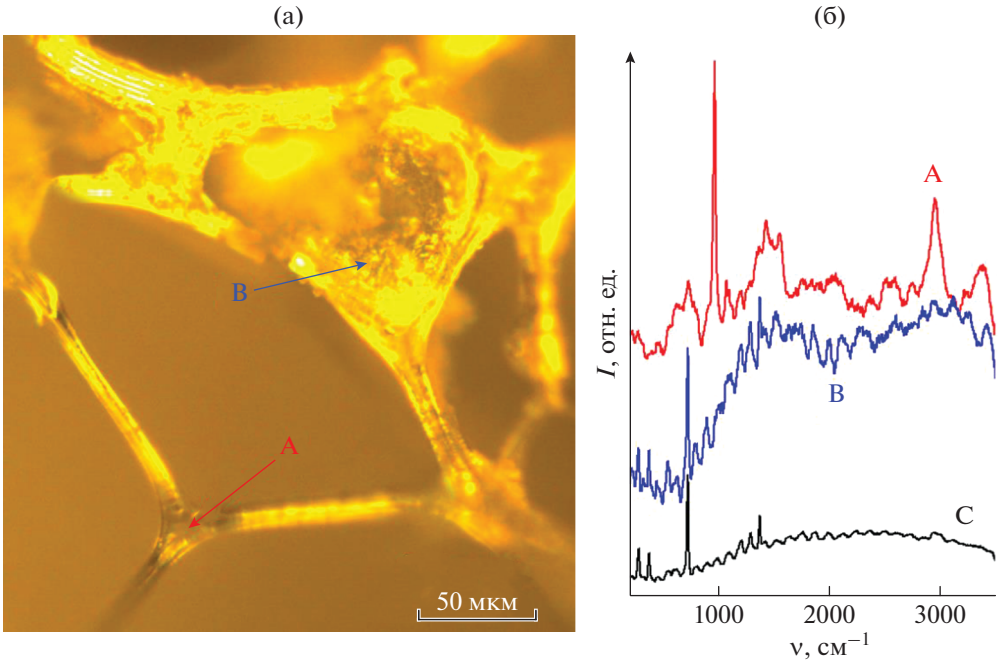

Рис. 4. Фотография участка меламиновой губки, обработанной теломером Т1 (*а*) и раман-спектры (б) в разных точках (А, Б) этого участка, С – спектр сухого порошка Т1.

лением (особенно в случае образца Т2/МГ). Это можно интерпретировать либо как отложение теломера над примесью $NaHSO_4$ (защитное покрытие), либо как вымывание $NaHSO_4$ растворителем на стадии отложения теломера.

После разрезания сухих гидрофобизированных губок наблюдалось высыпание белого порошка, который был идентифицирован как теломер. Слабосвязанная его часть удаляется механически из каркаса губки путем многократного одноосного сжатия. После этого наблюдается значительное снижение веса (до 20%) образцов модифицированной теломером меламиновой губки. При этом, что удивительно, величина θ практически не изменилась. Мы также попытались удалить частицы теломера из модифицированных образцов путем повторной экстракции ацетоном. Обра-

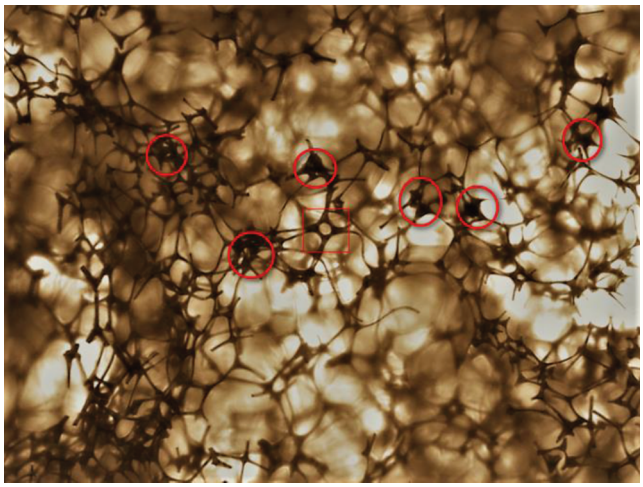

Рис. 5. Фотография участка меламиновой губки, обработанной теломером Т1. Теломерные кластеры обозначены красными овалами.

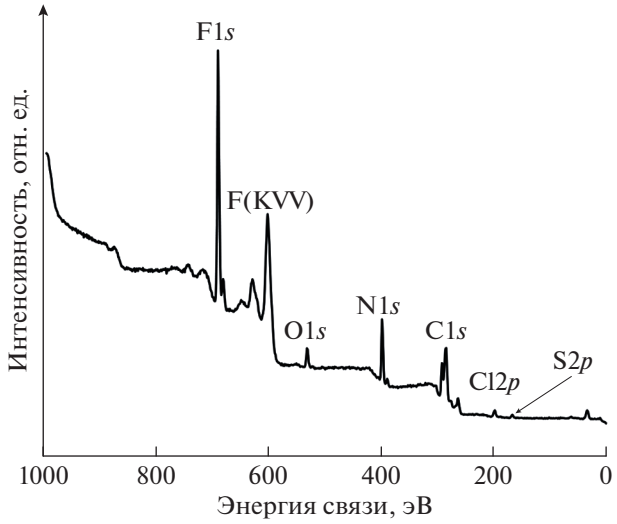

Рис. 6. Спектр РФЭС широкого сканирования меламиновой губки, обработанной теломером Т2 (образец 3, табл. 1).

Таблица 1. Прирост массы меламиновой губки после нанесения раствора теломера и сушки (Δm) и краевые углы смачивания (θ)

Номер образца	Растворитель	Количество пропиток	Δm, %	θ, °
1 (Т1)	Ацетон	1	100	135.4
2 (Т1)	Ацетон	3	151.8	140.3
3 (Т2)	Фреон 113+ NH_3	1	52	136.8
4 (Т2)	Фреон 113+ NH_3	2	192.6	135.7
5 (Т1)	Ацетон	1	5.0	137.9
6 (Т1)	Ацетон	1	0.1	136.2

Таблица 2. Содержание элементов (в атомных процентах) в исследованных образцах, рассчитанное по интегральным интенсивностям аналитических линий в РФЭС

Элемент	Меламин ($C_3H_6N_6$)	Меламиновая губка ($C_3H_6N_6$ + HCOH + $NaHSO_4$)	Образец 1 (табл. 1) МГ + Т1 R_1–$(C_2F_4)_n$–R_2; (R = H, CH_3, CH_2COCH_3)	Образец 3 (табл. 1) МГ + Т2 R_1–$(C_2F_4)_n$–R_2; (R = $C_2F_3Cl_2$, Cl, H, NH_2)
C	49.32	67.52	56.44	51.47
N	40.97	11.53	8.10	14.70
F	–	–	26.79	27.23
O	7.10	9.83	5.21	2.80
Cl	–	–	–	1.66
S	1.07	4.76	2.00	0.91
Na	–	6.36	1.45	1.23

зец 5 (табл. 1), полученный стандартным способом (аналогичен образцу 1), замачивали на 10 дней в избытке ацетона, периодически (один раз в день) отжимая губку и заменяя ацетон. Благодаря такой обработке содержание теломера в губке снизилось более чем в 14 раз (с 73 до 5 масс. %). Согласно анализу РФЭС, отношение [F/C] в промытом образце составляло 0.076. Однако губка оставалась гидрофобной (θ = 137.9°). Эти результаты свидетельствуют о том, что нет необходимости в нанесении большого количества теломера и применении многократной пропитки. Вероятно, целесообразно использовать менее концентрированные растворы для проведения процесса гидрофобизации МГ. Еще более интересные результаты были получены для губки, которая после пропитки теломером нагревается только до 50°C, а не до 150°C (образец 6, табл. 1). Этот образец промывали до тех пор, пока его вес снова не стал равным весу исходной губки. Губка при этом осталась гидрофобной. Такую гидрофобность обеспечили молекулы теломера, прочно связанные с сеткой губки. Это было доказано методом РФЭС, показывающим присутствие фтора на поверхности губки ([F/C] = 0.058). Таким образом, снижение веса можно объяснить вымыванием технологических примесей вместе со слабосвязанной фракцией теломера.

Несмотря на то, что определенное количество теломера плотно прикреплено к поверхности МГ, остается вопрос: можно ли восстановить первоначальный гидрофильный характер губки? Хотя традиционные методы, такие как растворение, не справились с этой задачей, в ходе наших экспериментов было обнаружено, что губка снова становится гидрофильной после обработки катионными поверхностно-активными веществами (например, хлоридом диметилдиоктадецил аммония). Такая губка, как и оригинальная, тонет в воде. Механизм этого явления и свойства дегидрофобизированных губок Т1/МГ требуют специального детального изучения.

ВЫВОДЫ

С использованием в качестве гидрофобизаторов теломеров ТФЭ, радиационно-синтезированных в ацетоне (Т1) и в смеси $C_2F_3Cl_3$ + NH_3 (Т2), получены образцы гидрофобных меламиновых губок. Краевые углы смачивания гидрофобных МГ достигают 135°–140°. Изучение морфологии и состава модифицированных образцов подтверждает наличие теломеров, обеспечивающих гидрофобные свойства губки. Показано, что теломер может существовать в двух разных состо-

яниях в сети МГ: сильно связанной и слабосвязанной фракциях. Слабосвязанная фракция может быть удалена механически, сильно связанная остается на поверхности МГ даже после нескольких обработок растворителями, обеспечивая стабильность гидрофобных свойств губки.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена с использованием УНУ “Гамматок-100”, оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН, Центра компетенций Национальной технологической инициативы ИПХФ РАН и Научного Центра РАН в Черноголовке при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий (№ гос. Регистрации АААА-А19-119061890019-5, АААА-А19-119041090087-4, 075-00355-21-00 и АААА-А19-119032690060-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen X., Weibel J.A., Garimella S.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 12. P. 3596.
2. *Pham V.H., Dickerson J.H.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2014. V. 6. № 16. P. 14181.
3. *Li Z.-T., Wu H.-T., Chen W.-Y., He F.-A., Li D.-H.* // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 212. P. 40.
4. *Nguyen D.D., Tai N.-H., Lee S.-B., Kuo W.-S.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 7908.
5. *Lei Z., Zhang G., Deng Y., Wang C.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 10. P. 8967.
6. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М.* // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. С. 1321.
7. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кущ П.П., Курявый В.Г., Бузник В.М.* // Известия АН, серия химическая. 2013. № 7. С. 1659.
8. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кущ П.П., Бузник В.М.* // Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография “Фторполимерные материалы” (гл. 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
9. *Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P.* // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 139. P. 105485.
10. *Иванкин А.Н., Санаев В.Г., Горбачева Г.А., Агеев А.К. и др.* // Известия вузов. Лесной журнал. 2018. № 2. С. 122.
11. *Кичигина Г А., Кущ П.П., Кирюхин Д.П.* // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 2. С. 214.
12. *Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П. и др.* // Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 1. С. 55.
13. *Кичигина Г.А., Кущ П. П., Кирюхин Д. П., Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 135.
14. *Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Кайдалова Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1641.
15. *Ким И.П., Шульга Ю.М., Шестаков А.Ф.* // Химия восоких энергий. 2011. Т. 45. № 1. С. 46.
16. *Кущ П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38.
17. *Meier R.J., Maple J.R., Hwang M.-J., Hagler A.T.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 15. P. 5445.
18. *Koglin E., Kip B.J., Meier R.J.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 12. P. 5078.
19. *He L., Liu Y., Lin M., Awika J., Ledoux D.R., Li H., Mustapha A.* // Sens. Instrum. Food Qual. Saf. 2008. V. 2. № 1. P. 66.
20. *Huang H., Shende C., Sengupta A., Inscore F., Brouillette C., Smith W., Farquharson S.* // J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. № 6. P. 701.
21. *Mircescu N.E., Oltean M., Chiş V., Leopold N.* // Vib. Spectrosc. 2012. V. 62. P. 165.