

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 54.057+54.04+543.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ
КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРА ФЕНТОНА

© 2020 г. В. М. Мисин¹*, В. И. Золотаревский², А. В. Наумкин³, М. А. Розенфельд¹,
А. В. Бычкова¹, В. В. Подмастерьев¹, С. В. Савилов⁴, К. И. Маслаков⁴

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: misin@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 02.02.2019 г.

После доработки 28.05.2019 г.

Принята к публикации 11.06.2019 г.

Впервые осуществлена иммобилизация ионов Fe^{2+} на пленки карбоксилсодержащих модельных сополимеров стирола, нанесенные на стеклянные и стекловолоконные подложки, а также на промышленные полимерные пленки, обработанные озоном. Доказано, что все изученные материалы являются полимерными пленочными компонентами катализатора Фентона, инициирующими разнообразными радикальными процессами. Методами АСМ и РФЭС изучены топография и химический состав исходных поверхностей, а также соответствующих полимерных поверхностей с иммобилизованными ионами Fe^{2+} . В обработанных FeSO_4 образцах присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящиеся примерно в равной концентрации.

Ключевые слова: полимерные пленки, иммобилизация ионов Fe^{2+} , катализатор Фентона, АСМ, РФЭС

DOI: 10.31857/S0044185620010180

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные катализаторы Фентона обладают преимуществами по сравнению с гомогенными, поэтому широко используются в промышленности для деградации многочисленных техногенных загрязнителей в сточных водах с помощью радикальных реакций. Механизм действия катализатора заключается в первоначальном генерировании радикала по реакции Фентона $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\cdot + \text{OH}^-$. Генерированный радикал инициирует протекание последующих необходимых радикальных реакций с примесями. В качестве носителей ионов железа предложено использовать различные классы веществ: цеолит, лапонит, пирит, монтмориллонит, полиэтилен, фторсодержащая полимерная пленка “Nafion”, наномагнетит и др. [1–8]. Описана иммобилизация ионов Fe^{2+} из раствора Fe_2SO_4 на пленки полиэтилена и тефлона, модифицированные радиационно привитыми функциональными полимерами (поливинилпиридин, поли(2-N,N-диметиламиноэтил)метакрилат, полиакриловая кислота). Однако эти полимерные пленки не были испытаны в качестве гетерогенных полимерных пленочных компонентов катализатора Фентона [9].

В настоящее время в литературе отсутствуют сведения об использовании карбоксилсодержащих полимеров в качестве гетерогенных компонентов Фентон-систем. В таких полимерах иммобилизация ионов железа должна происходить достаточно эффективно за счет образования карбоксилатов железа. При этом использование полимерных носителей разнообразного химического строения может позволить изготавливать гетерогенные компоненты Фентон-систем различного назначения. Поэтому было необходимо экспериментально проверить возможность предложенного подхода.

В данной работе описаны результаты иммобилизации ионов Fe^{2+} на поверхностях различных карбоксилсодержащих полимеров, а также на пленках промышленных полимеров, обработанных озоном. В результате были синтезированы полимерные пленочные компоненты катализатора Фентона. Правильность предложенного подхода была доказана способностью синтезированных полимерных компонентов участвовать в инициировании радикальных реакций по реакции Фентона. Методом РФЭС и АСМ изучены топография и химический состав поверхности полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чередующиеся сополимеры стирола с малеиновой кислотой или с малеиновым ангидридом (стиромаль) синтезированы в соответствии с [10]. Чередующийся сополимер монобутилового эфира малеиновой кислоты и стирола (бустиран) предоставлен ОАО “Каустик”. Статистические сополимеры метакриловой кислоты с бутил- или метилметакрилатом и полиакриловая кислота предоставлены НИИ полимеров. Полимеры наносили на подложки из стекла и стеклоткани различного плетения. Подложки обрабатывали хромовой смесью и промывали дистиллированной водой. На них наносили 5–20% растворы полимеров. Образцы высушивали 15 мин при $T = 70^\circ\text{C}$. Промышленные пленки полимеров, не имеющих кислородсодержащих функциональных групп, обрабатывали 5–15 мин озоном в реакторе проточного типа. Концентрацию озона (0.25–13 мг/л) изменяли в зависимости от химической природы модифицируемого полимера. Скорость подачи озono-кислородной смеси 0.1 л/мин. Имобилизацию ионов Fe^{2+} на всех полимерных образцах проводили погружением образцов в 5 или 12.5% раствор Fe_2SO_4 на 15 мин. Остатки раствора Fe_2SO_4 стряхивали и смывали погружением в дистиллированную воду. Образцы высушивали 15 мин при 70°C и хранили в боксе, заполненном Ar .

Анализ топографии поверхности пленочных образцов проводили на зондовом микроскопе EnviroScope с контроллером NanoscopeV фирмы Bruker. Исследования проводили в полуконтактной моде, применены кремниевые кантилеверы фирмы NTMDT (г. Зеленоград, Россия) типа NSG10 (резонансная частота около 250 кГц, коэффициент жесткости 15 Н/м, радиус зонда 10 нм). Результаты эксперимента обрабатывали программой Analysis. Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре AxisUltra DLD (Kratos) с использованием монохроматического AlK_α излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ соответственно. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0.1 эВ. Размер анализируемой области составлял около $300 \times 700 \text{ мкм}^2$. Образцы закрепляли на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты и исследовали при комнатной температуре при остаточном давлении в камере спектрометра не превышающем 10^{-8} Торр. Проведенная предварительная калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартных образцов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): $\text{Au } 4f_{7/2} - 83.96 \text{ эВ}$, $\text{Cu } 2p_{3/2} - 932.62 \text{ эВ}$, $\text{Ag } 3d_{5/2} - 368.21 \text{ эВ}$. Для устранения эффекта зарядки образцов съемку спектров проводили с ис-

пользованием нейтрализатора. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C–C, H, выделенному в спектре C 1s, которому была приписана энергия 285.0 эВ. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов проводили по методу Ширли. Расчет концентраций элементов проводили с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности фирмы, входящих в программное обеспечение спектрометра. Динамическое рассеяние света изучали на приборе MALVERN-1003-03.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку изученные модельные полимеры обладали неудовлетворительными физико-механическими свойствами, то их наносили на подложки из стекла и стеклоткани различного плетения. Использование стеклоткани в качестве подложки представляло особый интерес, так как известно применение стеклоткани в качестве носителя гетерогенных катализаторов Фентона [11, 12]. Сочетание полимерных носителей различного химического строения и различных подложек может позволить изготавливать гетерогенные компоненты Фентон-систем требуемой формы и конструкции для решения разнообразных технических задач при конструировании устройств и аппаратов.

Возможность иммобилизация ионов Fe^{2+} и проявление каталитической активности у синтезированных образцов было проверено с помощью тестовой системы акриламид–метиленабисакриламид– H_2O_2 [13]. Механизм действия тест-системы заключается в первоначальном генерировании радикала по реакции Фентона, который затем инициирует радикальную реакцию сополимеризации метиленабисакриламида и акриламида с образованием геля из трехмерной сетки сшитого сополимера. Образование геля фиксировали в кювете прибора MALVERN-1003-03 либо тактильно по возникновению “клейкости поверхности” в случае пленочного образца. Все пленочные образцы карбоксил-содержащих полимеров инициировали реакцию Фентона с образованием геля, что свидетельствовало об успешной иммобилизации ионов Fe^{2+} всеми образцами. Скорость образования геля закономерно была больше для образцов, приготовленных с применением более концентрированных растворов соли FeSO_4 .

Ранее сообщалось [14], что наноферромагнетики способны инициировать сшивку бычьего сывороточного альбумина (БСА) за счет протекающей радикальной реакции Фентона. Поэтому были проведены эксперименты по дополнительной проверке каталитической эффективности синтезированных полимерных пленочных компонентов с применением белковой компоненты. Экс-

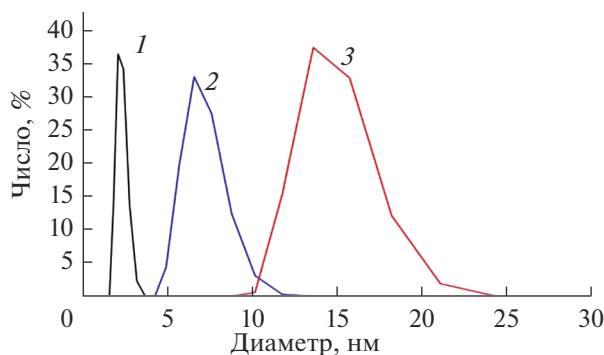


Рис. 1. Кривые численного распределения по размерам частиц, полученные методом динамического светорассеяния в растворах: 1 – исходный БСА; 2 – БСА, сшитый с помощью пленочных компонентов реакции Фентона; 3 – БСА, сшитый в присутствии модельной системы $\text{Fe}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$.

перименты проводили в кюветках для изучения динамического светорассеяния, заполненных необходимыми для протекания реакции Фентона компонентами: полимерная пленка с иммобилизованными ионами Fe^{2+} , H_2O_2 и БСА. В результате реакции в растворе образовывалась суспензия, которую регистрировали методом динамического светорассеяния (рис. 1). Данная реакция протекала с применением всех исследованных полимерных образцов, содержащих иммобилизованные ионы Fe^{2+} , что также свидетельствовало об успешной иммобилизации ионов Fe^{2+} всеми образцами.

Чтобы оценить альтернативную возможность инициирования реакции Фентона ионами Fe^{2+} , которые могли бы попасть в реакционную систему из пленок в результате ионного обмена, предварительно проводили следующий эксперимент. На образцы с иммобилизованными ионами Fe^{2+} наносили дистиллированную воду, которую затем сливали в чашки Петри и высушивали. Отсутствие на поверхности чашек следов сухого вещества свидетельствовало об отсутствии попадания ионов Fe^{2+} в водный смыв.

После получения доказательств каталитической активности синтезированных образцов гетерогенных полимерных пленочных компонентов катализатора Фентона представлялось необходимым исследовать топографию поверхностей образцов и их химическую структуру.

Методом атомной силовой микроскопии была изучена топография поверхностей образцов исходных и модифицированных ионами Fe^{2+} полимерных пленок. Обнаружено, что поверхность всех рассмотренных образцов пленок достаточно однородна. На профилях сечения всех исходных образцов наблюдали перепады высот в интервале 1.0–1.5 нм. Отклонения от нулевой линии изме-

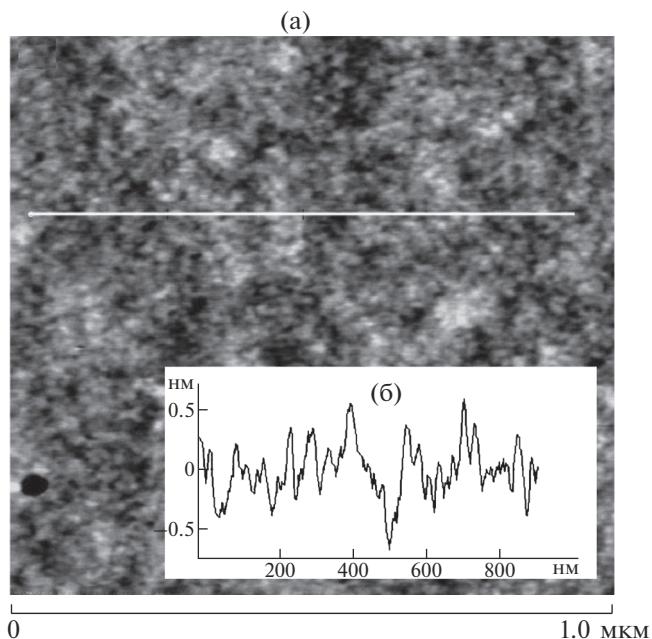


Рис. 2. Топография (а) и профиль сечения (б) по линии поверхности образца исходной пленки бустиран.

нялась в интервале от +0.5 до –0.8 нм (рис. 2). Характер поверхности исходных образцов пленок не изменялся после выдержки этих образцов в дистиллированной воде в течение 15 мин. Но перепады высот на профилях сечения незначительно возросли до 2.0–2.5 нм. Этот факт свидетельствовал о закономерном большем набухании в воде наиболее выступающих элементов поверхности за счет присутствия в полимерах гидрофильных групп. Для всех образцов, обработанных раствором Fe_2SO_4 , перепады высот увеличивались до интервала 3–4 нм (рис. 3). Это также свидетельствовало о закономерной преимущественной хемосорбции ионов Fe^{2+} более выступающими элементами поверхности, что приводило к росту этих элементов. Изредка наблюдаемые перепады высот до 6–7 нм объясняются, вероятно, нахождением на поверхности посторонних загрязнителей.

Для полимеров “бустиран” и “стиромаль” проведены сравнительные силовые измерения зонд-поверхность. Для всех исследованных образцов при движении отрыва зонд не сразу отрывался от поверхности, что проявилось в появлении гистерезиса на силовых кривых зонд-поверхность. Такое поведение характерно для полимерных материалов, которые обладают определенной вязкостью. Интересно, что силовые кривые зонд-поверхность исходного образца (рис. 4) и образца, обработанного раствором Fe_2SO_4 малой концентрации, практически совпадали и свидетельствовали о значительной адгезии поверхности образцов к зонду. Это доказывало, что рельеф

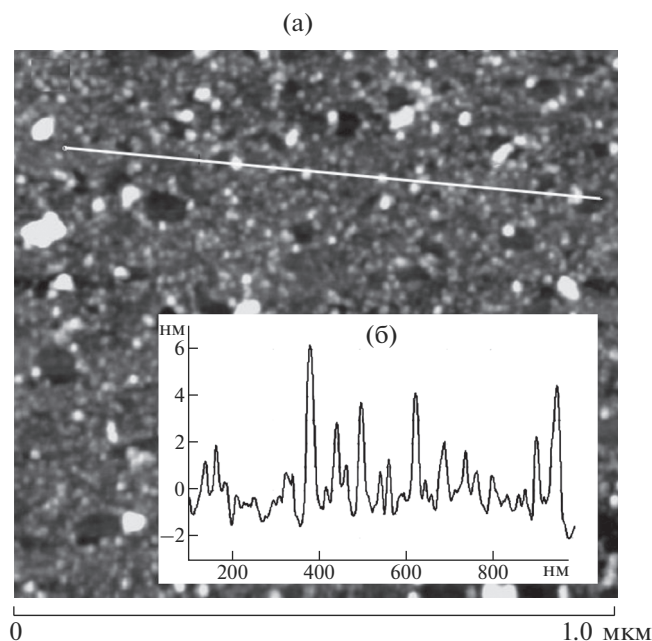


Рис. 3. Топография (а) и профиль сечения (б) по линии поверхности образца пленки бустеран, обработанного 12.5% раствором FeSO_4 .

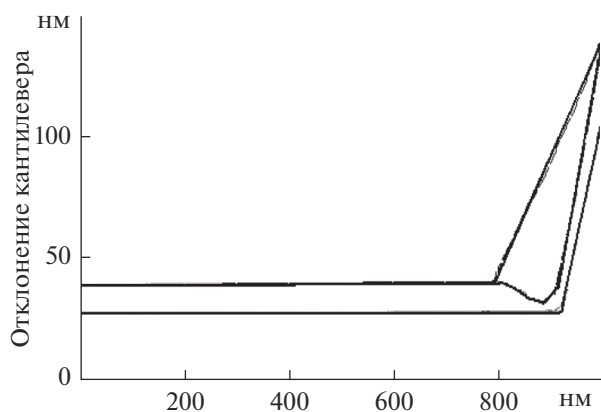


Рис. 4. 4а. Силовая кривая зонд-поверхность исходного (а) и обработанного 12.5% раствором FeSO_4 (б) образца бустеран.

поверхности исходной полимерной пленки определяет пленка, а на поверхности второго образца находится лишь незначительная часть частиц железа. Силовые кривые образца, обработанного раствором с большим содержанием Fe_2SO_4 (12.5%), не имеют гистерезиса и носят характер контакта зонда с твердой поверхностью, что свидетельствует о малой адгезии зонда к поверхности (рис. 4). Совпадение силовых кривых, полученных на различных участках образца, свидетельствуют об однородности поверхности рассмотренного образца пленки. Силовая кривая образца, не содержащего

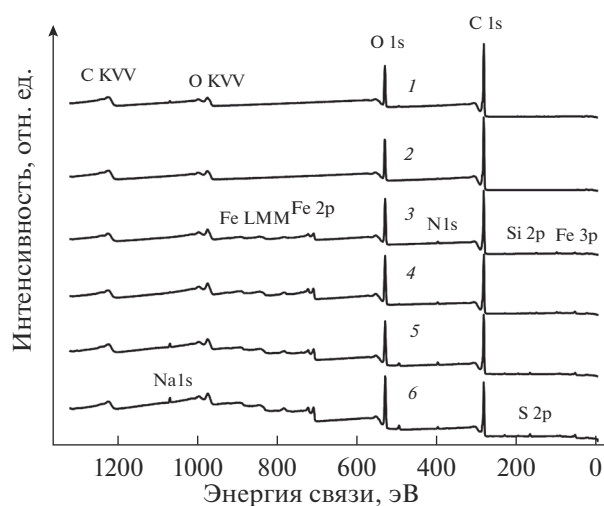


Рис. 5. Обзорные РФЭС спектры образцов: 1, 3, 5 – бустеран; 2, 4, 6 – стиромаль; 1, 2 – исходные образцы; 5, 6 – образцы, обработанные 5% раствором FeSO_4 ; 3, 4 – образцы, обработанные 12.5% раствором FeSO_4 .

иона Fe^{2+} и выдержанного 15 мин в воде, также имела гистерезис. Это доказывало отсутствие влияния воды за это время на физико-механические свойства тонкой пленки и наличие влияния только ионов Fe^{2+} на поверхность пленок при иммобилизации. Полученные результаты свидетельствуют о том, что рельеф поверхности определяют, в основном, ионы металла и ионы металла в приповерхностном тонком слое полимера.

Методом РФЭС были исследованы особенности химической структуры поверхности исходных и иммобилизованных ионами Fe^{2+} тонкопленочных образцов этих полимеров. В обзорных РФЭС спектрах образцов (рис. 5) присутствуют пики, характерные для C, N, O, Si, S и Fe. В табл. 1, 2 приведены соответствующие им концентрации.

Из табл. 1 следует, что приповерхностная область исходных образцов в основном состоит из полимеров. Спектры регистрируют атомы C и O с большой концентрацией. Наличие атомов N, S и Si в образцах объясняется наличием каких-либо примесей. В случае Si еще и возможной малой толщиной полимерной пленки, что могло приводить к возбуждению рентгеновскими лучами атомов Si в стеклянной подложке. В пленочных образцах полимеров, не обработанных раствором соли FeSO_4 , содержание атомов железа значительно меньше, чем в обработанных образцах. Наличие в них атомов железа объясняется наличием железа в исходных образцах промышленных полимеров, которые в некоторых случаях даже имели слабо-желтую окраску.

Учет поверхностной зарядки осуществляли по состоянию C–C, N, выделенному в спектре C 1s.

Таблица 1. Элементный состав поверхности (ат. %), полученный из обзорных спектров образцов

Образец	№	Fe	O	N	C	Si	S	C/O
Стиромаль – исх.	1	2.5	22.7	0.9	72.3	0.5	1.1	3.2
Стиромаль – с Fe*	2	7.4	40.9	0.7	44.1	0.2	6.6	1.1
Бустиран – исх	3	1.0	18.4	0.8	78.8	0.6	0.4	4.3
Бустиран – с Fe*	4	2.0	21.5	1.1	73.9	0.5	1.1	3.4

* Примечание. Образцы обработаны 5% раствором FeSO₄.

Таблица 2. Концентрации Fe, O и C (ат. %) на поверхности образцов, определенные по спектрам высокого разрешения

Образец	№	Fe	O	C	C/O
Стиромаль – исх.	1	2.0	21.1	76.9	3.6
Стиромаль – с Fe	2	8.7	48.1	43.2	0.9
Бустиран – исх.	3	1.1	18.1	80.8	4.5
Бустиран – с Fe	4	2.0	21.5	76.5	3.6

Ниже приводятся результаты разложения спектров C 1s на компоненты (рис. 6, табл. 3), которые указывают на присутствие групп C–C, H, C–O–C/C–OH, C=O и C(O)O.

Из результатов (рис. 6, табл. 3) следует, что относительные концентрации выделенных групп достаточно близки, несмотря на различное отношение C/O (табл. 2 и 3). Однако в спектре образца 2 (табл. 3) присутствует состояние с $E_{св} = 283.6$ эВ, которое может быть приписано низкомолекулярным фрагментам CH_x [15]. Состояние с $E_{св} = 291.6$ эВ в спектре образца 1 соответствует спутникам, характерным для бензольных колец, связей C=C и $\pi-\pi^*$ спутнику в графитоподобных материалах [16, 17]. В других образцах это состояние с $E_{св} = 291.6$ эВ еще менее выражено, что связано с работой прибора на пределе чувствительности метода.

На рис. 7 представлены фотоэлектронные спектры Fe 2p исследованных образцов, нормированные по интенсивности основного пика. В области низких энергий связи спектры всех образцов хорошо совпадают, что более наглядно наблюдали на примере пика Fe 2p_{3/2} с нормировкой спектров по интенсивности в области энергий связи ~721 эВ. Сложная структура спектров и их отличия в основном в области энергий связи около 714 эВ указывает на наличие нескольких состояний атомов Fe, концентрации которых меняются от образца к образцу. Из спектров S 2p следует, что сера находится в виде сульфата, поэтому была сделана попытка определения доли сульфатного состояния в рассматриваемых спектрах с использованием спектра Fe 2p сульфата железа, снятого в аналогичных условиях. С другой стороны, в спектрах O 1s всех образцов (рис. 8) наблюдается пик с энергией связи 530.0 эВ, характерной для

различных окислов железа. Это означает присутствие в спектрах Fe 2p состояния, характерного для FeO_x. Присутствие в спектрах C 1s хорошо разрешенного пика с энергией связи 289.2 эВ, приписанного группе C(O)O, может указывать на возможное присутствие ацетата железа. Действительно при погружении в раствор FeSO₄ пленок полимеров, имеющих у макроцепей карбоксигруппы –C(O)OH, в результате ионного обмена будут образовываться соответствующие соли карбоновых кислот на поверхности этих пленок.

Из результатов спектроскопических исследований следует, что в образцах присутствуют не только ионы Fe²⁺, но и ионы Fe³⁺, которые образуются за счет окисления ионов Fe²⁺ в ходе подготовки (и,

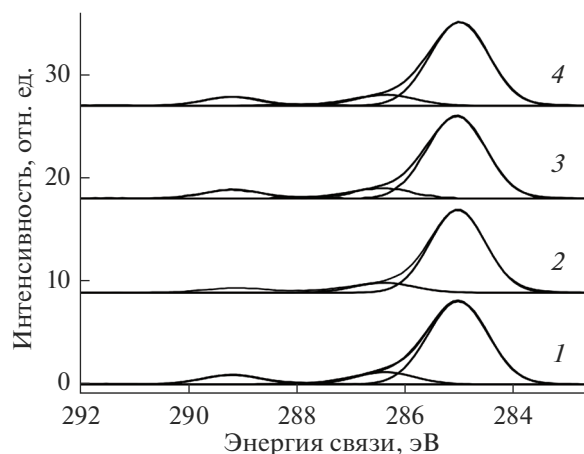


Рис. 6. Разложение на компоненты фотоэлектронных спектров C 1s образцов стиромалья (1, 2) и бустирана (3, 4), не обработанных (1, 3) и обработанных (2, 4) 12.5% раствором FeSO₄.

Таблица 3. Энергии связи ($E_{св}$), относительные интенсивности (Отн. инт.) и полная ширина линии на половине высоты (ПШПВ) различных групп, выделенных в спектрах C 1s

№ образца		CH _x	C–C, H	C–O–C/C–OH	C=O	C(O)O	C _{ат}
1	$E_{св}$		285.00	286.37	287.77	289.16	291.58
	Отн. инт.		0.78	0.11	0.01	0.09	0.01
	ПШПВ		1.36	1.36	1.36	1.36	
2	$E_{св}$	283.58	285.00	286.37	287.75	289.16	
	Отн. инт.	0.01	0.82	0.10	0.02	0.05	
	ПШПВ		1.08	1.36	1.62	1.36	
3	$E_{св}$		285.00	286.37	287.77	289.16	
	Отн. инт.		0.80	0.10	0.01	0.08	
	ПШПВ		1.36	1.36	1.36	1.36	
4	$E_{св}$		285.00	286.37	287.93	289.22	
	Отн. инт.		0.80	0.11	0.01	0.08	
	ПШПВ		1.36	1.36	1.36	1.08	

может быть, при хранении и снятии спектров) железосодержащих полимерных пленок. Из фотоэлектронных спектров Fe 2p исследованных образцов полимеров, FeSO₄ и их разностных спектров (рис. 9) были получены соотношения ионов Fe²⁺/Fe³⁺, находящихся примерно в равной концентрации.

Рассмотрение спектров S 2p показало, что во всех исследованных образцах сера находится в виде сульфат-иона, что объясняется диффузией части соли FeSO₄ в слой полимера, находящиеся на большей глубине. Из этих слоев сульфат-ионы не успевают диффундировать в воду даже в про-

цессе отмычки этих образцов водой от избытка FeSO₄.

Таким образом, на основании результатов исследования тонкопленочных образцов полимеров стиромаль и бустиран методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано:

- Во всех образцах присутствуют группы C–C, H, C–O–C/C–OH, C=O и C(O)O.
- Относительные концентрации групп C–C, H, C–O–C/C–OH, C=O и C(O)O в различных полимерах достаточно близки.
- В образцах, обработанных раствором соли FeSO₄, железо со степенями окисления 2 и 3 при-

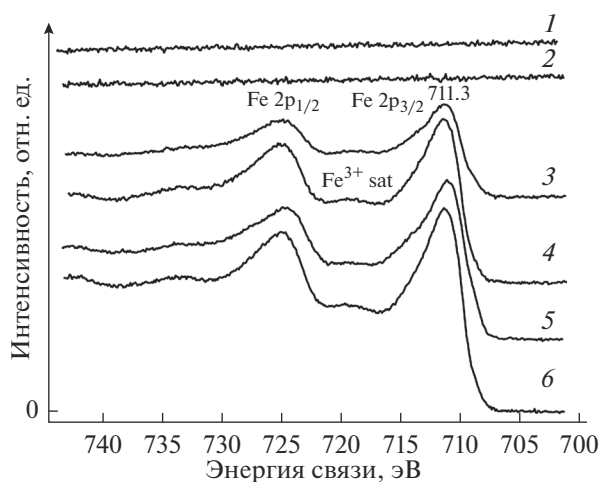


Рис. 7. Обзорные РФЭС спектры образцов: 1, 3, 5 – бустиран; 2, 4, 6 – стиромаль; 1, 2 – исходные образцы; 5, 6 – образцы, обработанные 5% раствором FeSO₄; 3, 4 – образцы, обработанные 12.5% раствором FeSO₄.

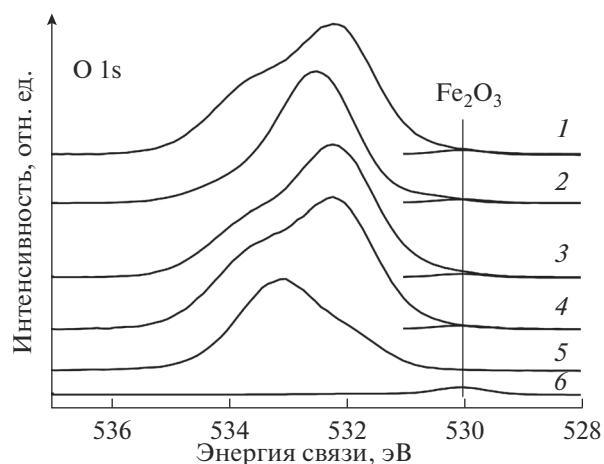


Рис. 8. Фотоэлектронные спектры O 1s образцов стиромалья (1, 2) и бустирана (3, 4), не обработанных (1, 3) и обработанных (2, 4) 12.5% раствором FeSO₄, Fe₂O₃ (5), FeSO₄ (6).

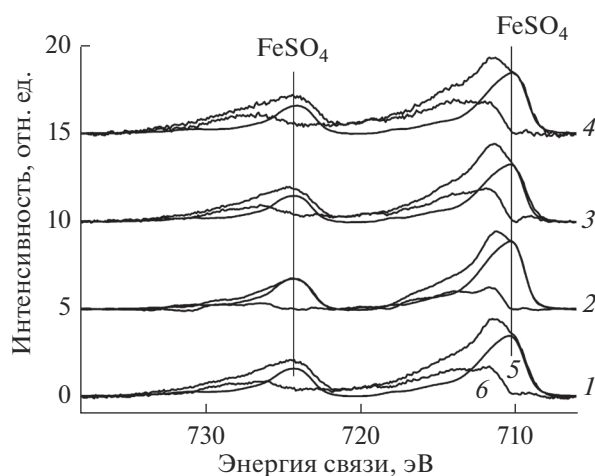


Рис. 9. Фотоэлектронные спектры Fe 2p полимеров “стиромаль” (1, 2), “бустиран” (3, 4), FeSO₄ и их разностные спектры.

существует в основном в виде ацетата железа и примерно в равной концентрации. Ионы Fe³⁺, образуются за счет окисления ионов Fe²⁺ в ходе подготовки и исследования железосодержащих полимерных пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые иммобилизацией ионов Fe²⁺ на поверхности пленок карбоксилсодержащих полимеров, нанесенных на стеклянные и стекловолоконные подложки, синтезированы полимерные пленочные компоненты катализатора Фентона.

Все синтезированные пленочные образцы инициировали радикальную реакцию Фентона с образованием геля на тест-системе акриламид–метиленабисакриламид–H₂O₂, а также реакцию сшивки бычьего сывороточного альбумина.

Методом АСМ показано, что поверхность всех рассмотренных образцов пленок достаточно однородна. На профилях сечения всех исходных образцов наблюдали перепады высот в интервале 1.0–1.5 нм.

Для всех образцов с иммобилизованными ионами Fe²⁺ перепады высот увеличивались до интервала 3–4 нм.

Методом РФЭС обнаружено, что приповерхностная область исходных образцов в основном состоит из полимеров. Спектры регистрируют атомы С и О с большой концентрацией.

В образцах, обработанных раствором соли FeSO₄, железо со степенями окисления 2 и 3 присутствует в основном в виде ацетата железа и примерно в равной концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Costa R.C.C., Moura F.C.C., Ardisson J.D. et al. // Appl. Catal. 2008. В 83(1–2). Р. 131.
2. Ammar S., Oturan M.A., Labiadh L. et al. // Water Research, IWA Publishing. 2015. 74. Р. 77.
3. Barhoumi N., Oturan N., Olvera-Vargas H. et al. // Water Research, IWA Publishing. 2016. 94. Р. 52.
4. Lee Hong-Kyun, Do Si-Hyun, Kong Sung-Ho // Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2010 V. II WCECS 2010, October 20–22, 2010, San Francisco, USA.
5. Hsieh S., Lin P.Y. // J. Nanopart. Res. 2012. V. 14. Р. 956–965.
6. Muthuvel I., Krishnakumar B., Swaminathan M. // Indian J. Chemistry 2012. V. 51A. Р. 800.
7. Krzemińska D., Neczaj E., Borowski G. // J. Ecological Engineering 2015. V. 16. № 2. Р. 61.
8. Sabhi S., Kiwi J. // Water Research. 2001. V. 35(8). Р. 1994.
9. Turmanova S., Paneva D., Mitov I. // Polymer Bulletin. 2010. V. 64. Iss. 9. Р. 891.
10. Пзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку: Элм, 1984. С. 157.
11. Загоруйко А.Н., Бальжинимаяев Б.С. // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 2. С. 2.
12. Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S. et al. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017. V. 120. Iss. 1. Р. 247.
13. Бычкова А.В. Диссертация “Создание устойчивых макромолекулярных покрытий на магнитных наночастицах для применения в биологии и медицине” канд. хим. наук. М.: ИБХФ РАН, 2012. 186 с.
14. Пат. 2484178 РФ // Б. И. 2013. № 16.
15. Grüneis A., Kummer K., Vyalikh D.V. // New J. Phys. 2009. V. 11(7). 073-050.
16. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers. Chichester: Wiley, 1992. Р. 280.
17. Kikuma J., Yoneyama K., Nomura M. et al. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 1998. V. 88–91. Р. 919.