

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.72:553.611.6:547.97

### СОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО НА ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТАХ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА/БЕНТОНИТ

© 2020 г. О. В. Алексеева<sup>1</sup>, \*, А. Н. Родионова<sup>1</sup>, Н. А. Багровская<sup>1</sup>,  
А. В. Носков<sup>1</sup>, А. В. Агафонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова  
Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: ova@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 21.11.2018 г.

После доработки 18.09.2019 г.

Принята к публикации 25.09.2019 г.

Исследована сорбционная активность композитов этилцеллюлоза/бентонит по отношению к метиленовому голубому. Выявлено, что степень извлечения красителя композитами возрастает в 2.5 раза по сравнению с немодифицированным полимером при значительном сокращении времени установления равновесия. Определены количественные характеристики сорбционного процесса при различных условиях сорбции: модуль, содержание наполнителя в композите, исходная концентрация красителя в растворе. Установлено, что кинетика сорбционного процесса описывается уравнением реакции псевдопервого порядка, а изотерма подчиняется закону Ленгмюра. Методом ИК-спектроскопии показано образование водородной связи между кислородсодержащими группами композита и гетероатомами красителя.

DOI: 10.31857/S0044185620020023

#### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является получение и исследование свойств гибридных полимерных материалов, содержащих в качестве наполнителей частицы слоистых алюмосиликатов [1, 2]. Введение таких неорганических частиц в полимерную матрицу позволяет улучшать деформационно-прочностные характеристики, барьерные, оптические свойства материалов и придавать адсорбционную активность. Полученные композиты могут найти практическое применение в различных областях промышленности, в биохимии и медицине в качестве сенсоров, сорбентов, катализаторов.

Среди природных слоистых алюмосиликатов наиболее перспективными в качестве модификаторов полимеров являются монтмориллонитовые и бентонитовые породы глин [3, 4]. Эти смектиты обладают адсорбционной активностью благодаря своей пластинчатой структуре, которая обеспечивает высокую удельную площадь поверхности, и способности замещать обменные катионы на катионы других металлов и органические ионы [5, 6].

Внешняя и внутренняя поверхности бентонита являются гидрофильными, что способствует проникновению в межплоскостное пространство глин (интеркаляция) высокомолекулярных со-

единений, содержащих полярные группы – гидроксильные, amino-, эфирные и др. Поэтому интеркалирование бентонита природными биополимерами на основе целлюлозы, имеющими в своем составе ОН-группы, открывает широкие перспективы для создания экологически чистых композиционных материалов.

Одним из биополимеров является этиловый эфир целлюлозы – этилцеллюлоза (ЭЦ) – гидрофобный полимер, растворимый в органических растворителях и имеющий хорошие пленкообразующие свойства [7]. Известно, что эфиры целлюлозы способны извлекать ионы тяжелых металлов и токсичные вещества из различных сред. Как было показано в работе [8], гибридные пленки ЭЦ, содержащие в своем составе кремний, активны при разделении воды и органических растворителей. Поэтому можно ожидать, что модификация этилцеллюлозы алюмосиликатами позволит получать эффективные сорбенты для удаления органических соединений, в том числе красителей, из водных сред.

Анализ литературы свидетельствует о широком применении тиазиновых красителей, таких как метиленовый голубой (МГ), для окраски хлопчатобумажных тканей, шерсти, бумаги [9]. Кроме того, МГ обладает бактерицидным и фунгицидным действием и используется при синтезе

лекарственных препаратов. По мнению [10], научная значимость исследований сорбции МГ обусловлена устойчивой ароматической структурой этого красителя, которая включает хромофорные и полярные группы, что приводит к трудностям его извлечения. Поэтому удаление МГ из сточных вод текстильных, целлюлозно-бумажных, фармацевтических производств является важной экологической задачей.

Целью настоящей работы является получение пленочных композиционных материалов этилцеллюлоза/бентонита и исследование их сорбционной активности по отношению к метиленовому голубому.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композитов в качестве полимерной матрицы была выбрана этилцеллюлоза  $[C_6H_7O_2(OH)_3 - x(OC_2H_5)_x]_n$  ("Hercules", US) со степенью замещения 2.8. Наполнителем служил бентонит ("Sigma-Aldrich", US). Композиты ЭЦ/бентонит с концентрацией наполнителя 0–7 мас. % были получены методом механического диспергирования частиц глины в матрице этилцеллюлозы. Для этого готовили растворы ЭЦ в толуоле (5 мас. % полимера) с добавками бентонита. Далее полученные растворы перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 180 об./мин в течение 72 ч до получения однородного геля. Пленочные материалы получали методом полива приготовленных растворов полимером на стеклянную подложку с последующем высушиванием под вакуумом при 293 К до полного удаления растворителя.

Адсорбционные свойства пленок ЭЦ и композитов ЭЦ/бентонит исследовали по отношению к метиленовому голубому  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ .

Состояние МГ в водных растворах было изучено методом спектрофотометрии при  $\lambda = 665$  нм (спектрофотометр T70 + UV/Vis, PG Instrument Co Ltd., China). Была установлена линейная концентрационная зависимость оптической плотности водного раствора МГ в диапазоне концентраций  $(2.22\text{--}7.45) \times 10^{-3}$  ммоль/л, что свидетельствует о существовании МГ в форме мономера.

Кинетику и равновесие адсорбции МГ исследовали в статических условиях при 293 К.

Для определения оптимального модуля были поставлены опыты при различных соотношениях масс раствора и сорбента. Навески сорбента ( $m$ ) по 0.05 г помещали в колбы с водным раствором красителя различного объема ( $V$ ) 5, 50 и 500 мл и выдерживали при перемешивании до установления сорбционного равновесия. Затем фазы разделяли фильтрованием и в водной фазе определяли остаточную концентрацию красителя ( $C_t$ , ммоль/л) методом спектрофотометрии.

Количество красителя ( $A_t$ , ммоль/г), перешедшего в фазу сорбента, рассчитывали по формуле:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$ , ммоль/л – начальная концентрация МГ в растворе.

Относительная погрешность при определении величины  $A_t$  не превышала 7%.

Кинетические опыты по адсорбции МГ проводили методом отдельных навесок. Фазы выдерживали в контакте определенные промежутки времени ( $t$ , мин). После чего их разделяли, определяли остаточную концентрацию красителя в водной фазе и по формуле (1) рассчитывали количество красителя в фазе сорбента.

Степень извлечения красителя определяли по формуле:

$$\alpha = (1 - C_{eq}/C_0) \times 100\%, \quad (2)$$

где  $C_{eq}$ , ммоль/л – равновесная концентрация МГ в растворе.

Экспериментальные данные по кинетике адсорбции МГ были обработаны в рамках модели реакции псевдопервого порядка [11] по уравнению:

$$A_t = A_{eq} [1 - e^{-kt}], \quad (3)$$

где  $A_{eq}$ , ммоль/г – равновесная концентрация МГ в фазе адсорбента;  $k$ , мин<sup>-1</sup> – кинетическая константа.

Степень адекватности математической модели экспериментальным данным была оценена по значению коэффициента детерминации ( $R^2$ ).

Изотерма адсорбции МГ на композите ЭЦ/(5 мас. % бентонита) получена при различных начальных концентрациях красителя в растворе в диапазоне  $(0.0011\text{--}0.0128) \times 10^{-3}$  ммоль/л. Экспериментальные данные были обработаны по уравнению Ленгмюра:

$$A_{eq} = A_{\infty} \frac{KC_{eq}}{1 + KC_{eq}}, \quad (4)$$

где  $A_{eq}$ ,  $A_{\infty}$ , ммоль/г – равновесное и максимальное количество адсорбированного красителя, соответственно;  $K$ , л/ммоль – концентрационная константа адсорбционного равновесия.

Удельная поверхность композита ( $S$ ) была рассчитана по формуле

$$S = A_{\infty} \omega N_A, \quad (5)$$

где  $\omega$  – площадь, экранируемая на поверхности адсорбента одной молекулой МГ ( $135 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup>);  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро.

ИК-спектры пропускания порошка бентонита, пленок ЭЦ и композита ЭЦ/бентонит с КВг в виде

таблеток регистрировали в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP (Thermo Nicolet, US). Для отнесения полос поглощения использовали стандартные таблицы.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения композиционных пленочных материалов бентонит был иммобилизован в матрице этилцеллюлозы. Физико-химические характеристики наполнителя были определены нами ранее [12]. Методом лазерной дифракции установлено мономодальное распределение частиц глины по размерам. Гранулометрический анализ показал, что бентонит представляет собой порошок, содержащий частицы с размерами от 1 до 12 мкм. На основании данных порометрии (метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота), бентонит можно классифицировать как мезопористый материал с небольшим вкладом микропор [12].

Адсорбционные свойства полученных композитов ЭЦ/бентонит были изучены по отношению к красителю МГ. Изучение кинетических закономерностей сорбционного процесса имеет большое значение для установления механизма процесса и определения эффективности адсорбента. На сорбционный процесс влияет множество факторов: состояние растворенного вещества в водной фазе, его начальная концентрация, соотношение масс раствора и сорбента и т.д.

Вначале было исследовано влияние соотношения масс раствора и сорбента (модуль) на эффективность адсорбционного процесса. Полученные данные представлены в табл. 1. Как видно, с увеличением модуля от 100 до 1000 эффективность адсорбции МГ композиционной пленкой (величина  $\alpha$ ) уменьшается почти в 7 раз. Поэтому для дальнейших исследований был выбран модуль 100.

Кинетические характеристики процесса адсорбции были определены при исследовании влияния времени контакта сорбента и раствора МГ на количество красителя, адсорбированного пленкой ЭЦ и композитами с различным содержанием наполнителя. Процесс адсорбции красителя из водного раствора на полимерных композитах относится к гетерогенным реакциям. Для количественного описания процесса адсорбции была использована кинетическая модель реакции псевдопервого порядка.

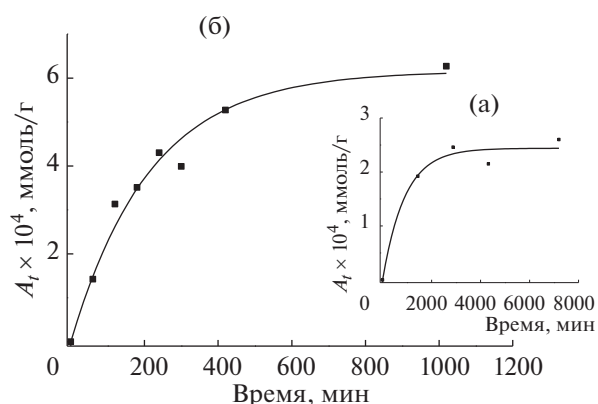
На рис. 1а представлена кинетическая кривая, характеризующая накопление красителя в фазе немодифицированного полимера во времени, из которого видно, что адсорбционное равновесие в системе устанавливается очень медленно — через 3000 мин. Степень извлечения МГ составляет 36%. Такие результаты свидетельствуют и низкой сорбционной активности исходной ЭЦ.

**Таблица 1.** Влияние модуля на эффективность адсорбции МГ на композите ЭЦ/(5 мас. % бентонита):  $C_0 = 6.3 \times 10^{-3}$  ммоль/л, время сорбции 17 ч

Модуль	$C_{eq} \times 10^3$ , ммоль/л	$A_{eq} \times 10^4$ , ммоль/г	$\alpha$ , %
100	1.10	5.17	83
500	4.54	1.75	28
1000	5.55	0.74	12

Введение алюмосиликатов в матрицу полимера оказывает большое влияние на адсорбционно-кинетические характеристики композита. Как видно из рис. 1б, при адсорбции МГ на композите ЭЦ/(5 мас. % бентонита) равновесие в системе устанавливается через 600 мин, т.е. в 5 раз быстрее по сравнению с немодифицированным полимером. Количество сорбированного красителя возрастает в 2.5 раза, а степень извлечения МГ увеличивается до 83% (табл. 2). Можно предположить, что более высокая адсорбционная активность композита связана с наличием новых сорбционно-активных центров, которые содержат частицы наполнителя. Сокращение времени установления равновесия вызвано более высокой скоростью сорбции красителя на гидрофильном бентоните по сравнению с гидрофобным полимером ЭЦ. По данным работы [13], при сорбции МГ на природном бентоните равновесие в системе устанавливается через 3 часа; тогда как в случае ЭЦ этот период составляет несколько суток (табл. 2).

Однако при сравнении сорбционной активности композитов с различным содержанием наполнителя обнаружено, что при увеличении концентрации бентонита более 5 мас. % улучшения адсорбционно-кинетических характеристик не наблюдается (табл. 2). Можно полагать, что при более высоком содержании глины в композите



**Рис. 1.** Кинетические кривые адсорбции МГ при  $C_0 = 6.80 \times 10^{-3}$  ммоль/л: (а) на исходной ЭЦ; (б) на композите ЭЦ/(5 мас. % бентонита).

**Таблица 2.** Влияние концентрации бентонита в композите на эффективность адсорбции МГ

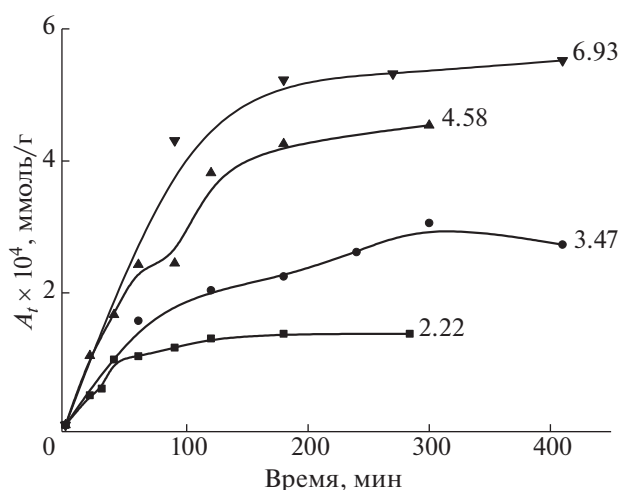
Концентрация бентонита в композите, мас. %	$C_0 \times 10^3$ , ммоль/л	$A_{eq} \times 10^4$ , ммоль/г	$t_{eq}$ , мин	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$\alpha$ , %
0	6.80	2.44	3000	0.001	0.974	36
5	6.80	6.12	600	0.005	0.974	83
5	3.48	2.86	370	0.011	0.897	80
7	3.28	2.61	370	0.013	0.927	77

происходит агрегация частиц наполнителя в матрице полимера, что снижает активную площадь поверхности бентонита.

Для количественного описания кинетики сорбции была использована модель реакции псевдопервого порядка. Результаты расчетов приведены в табл. 2. На основании высоких значений коэффициентов детерминации ( $R^2$ ), можно сделать вывод о правомерности использования этой модели.

Экспериментальные данные по влиянию начальной концентрации МГ в растворе на эффективность адсорбционного процесса представлены на рис. 3 и в табл. 3. Как видно, равновесное количество адсорбата в фазе композита возрастает с увеличением начальной концентрации красителя в растворе. Однако интенсивность процесса снижается, о чем свидетельствует увеличение почти в 3 раза времени установления адсорбционного равновесия и снижение констант скорости процесса.

Для определения предельной адсорбционной емкости композита по отношению к МГ было изучено равновесие в системе водный раствор



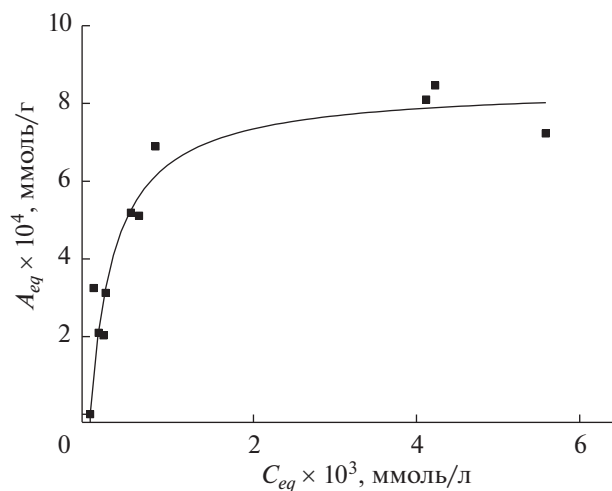
**Рис. 2.** Кинетика сорбции МГ на композите ЭЦ/бентонит (5 мас. %) в зависимости от начальной концентрации красителя. Числа около кривых соответствуют начальным концентрациям МГ ( $C_0 \times 10^3$ , ммоль/л).

красителя/адсорбент. На рис. 4 представлена изотерма адсорбции МГ на композите ЭЦ/(5 мас. % бентонита), вид которой формально соответствует изотерме мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Анализ экспериментальных данных с использованием уравнения (4) свидетельствует о правильности высказанного предположения ( $R^2 = 0.91$ ). При этом емкость мономолекулярного слоя на композите ( $A_\infty$ ) составила  $8.456 \times 10^{-4}$  ммоль/г, а концентрационная константа адсорбционного равновесия ( $K$ ) –  $3.304 \times 10^3$  л/ммоль. Рассчитанная по формуле (5) величина удельной площади поверхности ( $S$ ) составляет  $0.69$  м<sup>2</sup>/г.

Информация о характере взаимодействия эфира целлюлозы и алюмосиликата в процессе модификации была получена при анализе ИК-спектров бентонита, пленок ЭЦ и композита ЭЦ/(5 мас. % бентонита) (рис. 4).

В ИК-спектре бентонита (рис. 4, спектр 1) в области  $3700\text{--}3000$  см<sup>-1</sup> присутствуют полосы поглощения валентных колебаний –ОН групп адсорбированной воды и ассоциированных форм группы –Si–ОН. Полоса при  $1631$  см<sup>-1</sup> относится к деформационным колебаниям адсорбирован-



**Рис. 3.** Изотерма сорбции МГ на композите ЭЦ/бентонит (5 мас. %).

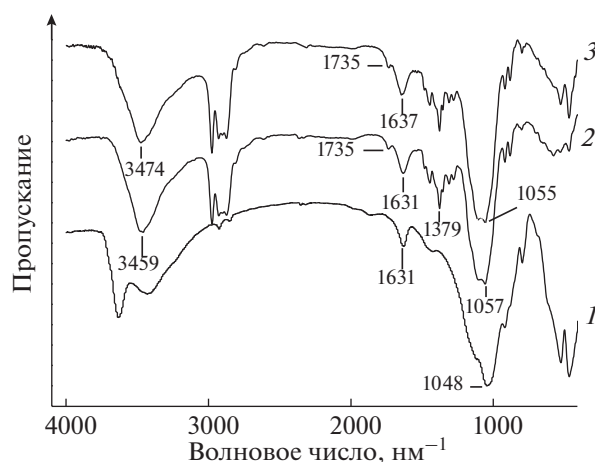
**Таблица 3.** Влияние начальной концентрации МГ в растворе на эффективность сорбции красителя на композите ЭЦ/бентонит (5 мас. %)

$C_0 \times 10^3$ , ммоль/л	$A_{eq} \times 10^4$ , ммоль/г	$t_{eq}$ , мин	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$
2.22	1.40	150	0.022	0.974
3.47	2.86	300	0.011	0.896
4.58	4.58	300	0.013	0.914
6.93	6.52	400	0.010	0.970

ных молекул воды. Интенсивная широкая полоса с максимумом при 1048 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса [14].

В ИК-спектре исходной пленки ЭЦ (рис. 4, спектр 2) в области 3700–3050 см<sup>-1</sup> наблюдается широкая полоса с максимумом при 3459 см<sup>-1</sup>, которая характеризует валентные колебания –ОН групп, участвующих в образовании межмолекулярной водородной связи в полимере. Полоса в области 2900–2700 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям связи С–Н в радикалах –С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>О. Полоса поглощения при 1631 относится к кристаллизационной воде. Слабая полоса при 1735 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии небольшого количества карбонильных групп –С=О в полимере. В состав широкой полосы 1550–1250 см<sup>-1</sup> (максимум при 1379 см<sup>-1</sup>) входят деформационные плоскостные колебания связи С–Н. Широкая полоса 1200–1000 см<sup>-1</sup> с максимумом при 1057 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям групп –С–О–С и –С–ОН [15].

В спектре композита по сравнению со спектром ЭЦ наблюдается уширение полосы в области 1200–1000 см<sup>-1</sup> и небольшое смещение ее максимума при 1057 на 2 см<sup>-1</sup> в область низких



**Рис. 4.** ИК-спектры: бентонит (1); ЭЦ (2); композит ЭЦ/(5 мас. % бентонита) (3).

частот. Это может быть следствием наложения характеристических полос, соответствующих группам –ОН полимера и –Si–O–Si бентонита. Полоса при 1631 см<sup>-1</sup> смещается в высокочастотную область на 6 см<sup>-1</sup>. Наблюдается расщепление и значительное сужение широкой полосы в области 800–400 см<sup>-1</sup>. В высокочастотной области 3700–3050 см<sup>-1</sup> в пленках ЭЦ/бентонит имеет место уширение полосы групп –ОН полимера, связанных межмолекулярной водородной связью, и гипсохромный сдвиг ее максимума на 15 см<sup>-1</sup> (рис. 4, спектр 3). Все эти изменения в спектре композита свидетельствуют об образовании водородных связей между незамещенными гидроксильными группами глюкозидных колец ЭЦ и силанольными группами –Si–ОН бентонита.

В работе были проанализированы ИК-спектры композита, насыщенного сорбатом.

В ИК-спектре МГ (рис. 5, спектр 1) широкая полоса поглощения в области 3670–3170 см<sup>-1</sup> связана с наличием адсорбированной воды в молекуле красителя. Валентные колебания группы –СН<sub>3</sub> проявляются слабой полосой при 2925 см<sup>-1</sup>. Полосы при 1589, 1479 и 1324 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями связей С=C, С=N и С–N, соответственно, в ароматических кольцах гетероцикла. Активными центрами, которые могут участвовать во взаимодействии красителя с поверхностью композита, являются метиламиногруппы, гетероатомы азота и серы и электронная система гетероцикла. Краситель в растворе находится в катионной форме, поэтому в молекуле происходит локализация избыточного заряда на атоме азота в диметиламиногруппах –N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, вблизи гетероатомов серы и азота.

В ИК-спектре композита после сорбции МГ (рис. 5, спектр 3) наблюдаются некоторые изменения: уширение полосы при 3474 см<sup>-1</sup> и смещение ее максимума на 2 см<sup>-1</sup>, уширение полосы в области 1250–1000 см<sup>-1</sup> и гипсохромные сдвиги ее максимумов при 1055 на 2 см<sup>-1</sup>, при 1104 см<sup>-1</sup> – на 8 см<sup>-1</sup>.

Такие изменения в спектре композита, насыщенного красителем, дают основание полагать, что адсорбция МГ осуществляется в результате взаимодействия электронодонорных центров МГ с активными группами композита –С–ОН, –Si–ОН с образованием водородной связи.

## ВЫВОДЫ

1. Методом механического диспергирования проведена модификация этилцеллюлозы частицами бентонита и получены композиционные пленочные материалы.

2. Установлено, что кинетика сорбции метилевого голубого на исследованных композитах



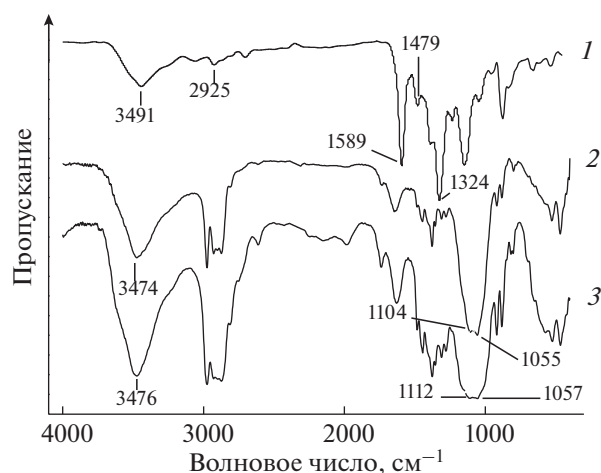


Рис. 5. ИК-спектры: МГ (1); композит ЭЦ/(5 мас. % бентонита) (2); композит ЭЦ/(5 мас. % бентонита), насыщенный МГ (3).

описывается уравнением реакции псевдопервого порядка. Определены константы скорости процесса при различных условиях сорбции (модуль, содержание наполнителя, концентрация красителя в растворе). Выявлено, что эффективность сорбции МГ композитами возрастает в 2.5 раза по сравнению с немодифицированной ЭЦ пленкой при значительном сокращении времени установления равновесия.

3. Показано, что равновесие процесса сорбции метиленового голубого на композите этилцеллюлоза/бентонит описывается изотермой Ленгмюра.

4. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в процессе сорбции осуществляется взаимодействие между кислородсодержащими группами композита и гетероатомами красителя с образованием водородной связи.

Работа выполнена в рамках госзадания № 01201260483.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bee S.L., Abdullah M.A.A., Bee S.T. et al. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 85. P. 57.
2. Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. et al. // J. Chemistry. 2017. V. 2017. Article ID 1603937. <https://doi.org/10.1155/2017/1603937>
3. Shen W., He H., Zhu J. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 313. № 1. P. 268.
4. Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. et al. // Cellulose. 2017. V. 24. № 4. P. 1825.
5. Derakhshani E., Naghizadeh A. // J. Mol. Liq. 2018. V. 259. P. 76.
6. Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 477. (Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 5. P. 773).
7. Crabbe-Mann M., Tsaoulidis D., Parhizkar M. et al. // Cellulose. 2018. V. 25. № 3. P. 1687.
8. Суворова А.И., Тюкова И.С., Суворов А.Л. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 6. С. 876. (Suvorova A.I., Tyukova I.S., Suvorov A.L. // Glass Physics and Chemistry. 2011. V. 37. № 6. P. 629).
9. Khan M.R., Mozumder S.I., Islam A. et al. // Water Air Soil Pollut. 2012. V. 223. № 6. P. 2943.
10. Zhang X., Cheng L., Wu X. et al. // J. Environ. Sci. 2015. V. 33. № 1. P. 97.
11. Ho Sh. // Scientometrics. 2004. V. 59. № 1. P. 171.
12. Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. et al. // Arab. J. Chem. 2019. V. 12. № 3. P. 398. <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2015.07.011>
13. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. № 4. С. 437. (Akimbaeva A.M., Ergozhin E.E. // Colloid J. 2007. V. 69. № 4. P. 401).
14. Onoshima D., Imae. T. // Soft Matter. 2006. V. 2. № 2. P. 141.
15. Суворова А.И., Шарафеева А.Р., Суворов А.Л. и др. // Высокомолек. соед. Серия А. 2013. Т. 55. № 7. С. 787. (Suvorova A.I., Sharafееva A.R., Tyukova I.S. et al. // Polym Sci. Ser. A. 2013. V. 55. № 7. P. 438).