

СВЯЗАННАЯ ВОДА В ГИДРОГЕЛЯХ ИЗ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И БЕНТОНИТА

В. В. Гончарук¹, Л. В. Дубровина^{1*}, Е. В. Макарова¹,
Т. В. Крупская², В. В. Туров²

УДК 543.429.23;544.72;544.773.432;547.458.82;666.322

¹ Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, 03680, Киев-142, просп. Академика Вернадского, 42, Украина; e-mail: dubrovina@ua.fm

² Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина

(Поступила 23 марта 2018)

Методом низкотемпературной ¹H ЯМР-спектроскопии изучено состояние воды в гидрогелях из Na-карбоксиметилцеллюлозы и бентонита. Установлено, что макромолекулы полимера активно взаимодействуют с бентонитом. Определены термодинамические параметры слоев сильно- и слабосвязанной воды, а также межфазная энергия воды в гидрогелях.

Ключевые слова: гидрогель, бентонит, Na-карбоксиметилцеллюлоза, ¹H ЯМР-спектроскопия.

The state of water in hydrogels of sodium carboxymethyl cellulose and bentonite was studied by low-temperature ¹H NMR spectroscopy. It was established that polymer macromolecules actively interact with bentonite. Thermodynamic parameters of the layers of strongly and weakly bound water, as well as the interphase energy of the water in hydrogels were determined.

Keywords: hydrogel, bentonite, sodium carboxymethyl cellulose, ¹H NMR spectroscopy.

Введение. Полимерные гидрогели представляют собой композиционные гидрофильные системы, которые содержат значительное количество воды, сохраняя при этом свойства твердых тел (определенную форму, физико-механические характеристики). Такое сочетание свойств гидрогелей обуславливает их использование в пищевой промышленности, медицине (суперсорбенты, мембранные материалы, структурообразователи пищевых и косметических продуктов, носители лекарственных средств и т. д.) [1, 2]. Характеристики композиционного гидрогеля обусловлены не только физико-химическими свойствами отдельных компонентов, но и его структурой. При взаимодействии компонентов гидрогеля с водой происходит перераспределение молекул воды по всему объему гидрогеля. Основными методами, используемыми для характеристики и количественной оценки свободной и связанной воды в гидрогелях, являются дифференциальная сканирующая калориметрия и ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [3, 4].

Ранее нами были изучены структурно-механические свойства полимер-минерального гидрогеля из карбоксиметилцеллюлозы и бентонита [5]. Для грунтов, состоящих из разных типов глинистых минералов и содержащих много воды, разработаны эффективные методы оценки их пористости, основанные на измерении ЯМР-релаксации протонов воды, заполняющей поры [6, 7]. Значительная часть воды, формирующей суспензии глинистых минералов, практически не отличается от свободной воды. В [8] слабосвязанной предложено считать часть воды, для которой понижение изохорно-изотермического потенциала не превышает 1.5 % от свободной поверхностной энергии каолинита. Это часть воды, которая отдалена от поверхности частиц алюмосиликата на несколько молекулярных диаметров. Недостаток такого критерия — необходимость считать остальную часть воды сильносвязанной, хотя ее характеристики могут существенно зависеть от концентрации воды в образце (C_{H₂O}).

BOUND WATER IN HYDROGELS OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE AND BENTONITE

V. V. Goncharuk¹, L. V. Dubrovina^{1*}, E. V. Makarova¹, T. V. Krupskaya², V. V. Turonov²
(¹ Dumanskii Institute of Colloid Chemistry and the Chemistry of Water of the National Academy of Sciences of Ukraine, 42 Akademik Vernadsky Prosp., Kyiv, 03680, Ukraine; e-mail: dubrovina@ua.fm; ² Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine)

В настоящее время разработан эффективный метод изучения строения межфазных слоев воды методом ^1H ЯМР-спектроскопии, основанный на регистрации замораживания—оттаивания межфазной воды в изобарическом процессе. С помощью этого метода по химическому сдвигу протонов межфазной воды (δ_{H}) можно делать выводы о ее структуре (среднем количестве водородных связей, в которых участвует каждая молекула воды). Метод позволяет оценить концентрацию сильно- и слабосвязанной воды (C_{uw}^{S} и C_{uw}^{W}), рассчитать изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) и распределение кластеров адсорбированной воды по радиусам R (ΔC). Критерием оценки состояния воды служат понижение свободной энергии Гиббса в процессе оттаивания образца. Сильносвязанной считают часть воды, которая замерзает при $T < 265 \text{ K}$ ($\Delta G < -0.5 \text{ кДж/моль}$) [9—12].

Цель настоящей работы — изучение состояния и термодинамических параметров воды в гидрогеле из бентонита и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы методом ^1H ЯМР-спектроскопии с использованием методики вымораживания жидкой фазы.

Эксперимент. Использован природный дашуковский бентонит (Украина) и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения 0.70—0.85 (СМС) (Нидерланды). Гидрогели получены добавлением при механическом перемешивании сухого бентонита к растворам СМС в дистиллированной воде или воде, насыщенном углекислым газом. Для исследования состояния воды в гидрогелях использованы образцы 3СМС/97Н₂О (3 %-ный раствор СМС в дистиллированной воде), 3бентонит/3СМС/94Н₂О (гель содержит по 3 мас.% бентонита и СМС и 94 мас.% дистиллированной воды) и 3бентонит/3СМС/94Н₂О+СО₂ (гель содержит по 3 мас.% бентонита и СМС и 94 мас.% воды, насыщенном углекислым газом).

Спектры ЯМР зарегистрированы на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian, Mercury) с рабочей частотой 400 МГц. Использован 90°-зондирующий импульс длительностью 3 мкс. Температуру в датчике регулировали с помощью термоприставки Bruker VT-1000 с точностью $\pm 1 \text{ K}$. Химические сдвиги протонов межфазной воды (δ_{H}) измерены относительно внешнего стандарта — раствора ацетона в дистиллированной воде, для которого химический сдвиг 2 м.д. Интенсивность сигналов определена измерением площади пиков с использованием процедуры разложения сигнала на составляющие в предположении гауссовой формы линии. Точность оптимизации нулевой линии и фазы для хорошо разрешенных сигналов не менее $\pm 5 \%$, для перекрывающихся сигналов $\pm 10 \%$. Нормирование интенсивности сигнала проведено по отношению к сигналу воды оттаявшего образца при $T = 285 \text{ K}$. Увеличение чувствительности спектрометра осуществлялось путем обеспечения роста интенсивности сигнала без изменения параметров зондирующих импульсов. Для предотвращения переохлаждения воды в исследуемых объектах концентрация незамерзающей воды измерена при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 190—210 К. Методики ЯМР-измерений, определения термодинамических характеристик и расчета радиуса кластеров межфазной воды подробно описаны в работах [9—11].

В качестве основного параметра, определяющего структуру воды, использован химический сдвиг протонов. Величина химического сдвига позволяет рассчитать среднюю степень ассоциации молекул воды в полиассоциатах. Вода, протоны которой не участвуют в образовании водородных связей, имеет химический сдвиг $\delta_{\text{H}} = 1\text{—}1.5 \text{ м.д.}$, в то время как тетракоординированная вода гексагонального льда $\delta_{\text{H}} = 7 \text{ м.д.}$

Геометрические размеры кластеров адсорбированной воды рассчитаны по уравнению Гиббса—Томсона [13, 14], связывающему радиус сферического или цилиндрического водного кластера (R) с депрессией температуры замерзания:

$$\Delta T_{\text{m}} = T_{\text{m}}(R) - T_{\text{m},\infty} = 2\sigma_{\text{sl}}T_{\text{m},\infty}/(\Delta H_{\text{f}}\rho R), \quad (1)$$

где $T_{\text{m}}(R)$ — температура плавления льда, локализованного в порах радиусом R ; $T_{\text{m},\infty}$ — температура плавления объемного льда; ρ — плотность твердой фазы; σ_{sl} — энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью; ΔH_{f} — объемная энтальпия плавления.

Для практического использования уравнение (1) можно записать в виде $\Delta T_{\text{m}} = k/R$, где константа k для многих гетерогенных систем, содержащих воду, близка к $50 \text{ K}\cdot\text{нм}$ [13]. Кластерами считаются полиассоциаты межфазной воды радиусом $R < 2 \text{ нм}$, полиассоциаты большего размера являются доменами или нанокаплями, содержащими несколько тысяч молекул воды [11].

Для слоя конечной толщины (Гиббса) [15] предполагают, что влияние границы раздела фаз распространяется на несколько молекулярных слоев в глубь жидкой фазы. В этом случае процесс замерзания (таяния) межфазной воды, локализованной в твердой пористой матрице, соответствует измене-

нию свободной энергии Гиббса, обусловленному влиянием поверхности: оно тем меньше, чем дальше от поверхности находится изучаемый слой воды. При $T = 273$ К замерзает вода, свойства которой не отличаются от объемных. По мере понижения температуры (без учета эффекта переохлаждения) замерзают слои воды, ближе расположенные к поверхности, причем для межфазной воды справедливо соотношение [15]:

$$\Delta G_{\text{ice}} = -0.036(273.15 - T), \quad (2)$$

где численный коэффициент представляет собой параметр, связанный с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [16]. Определяя по интенсивности сигнала температурную зависимость концентрации незамерзающей воды $C_{\text{uw}}(T)$, по методике [9—11] можно рассчитать количество сильно- и слабосвязанной воды и термодинамические характеристики этих слоев.

Межфазную энергию воды определяем как модуль суммарного понижения свободной энергии абсорбированной воды, обусловленного наличием внутренней границы раздела фаз вода—твердое тело (полимер), по формуле:

$$\gamma_S = -K \int_0^{C_{\text{uw}}^{\text{max}}} \Delta G(C_{\text{uw}}) dC_{\text{uw}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{uw}}^{\text{max}}$ — общее количество незамерзающей воды при $T = 273$ К.

Микроскопическое изображение композита 3бентонит/3СМС/94Н₂О получено с помощью оптического микроскопа Laboval 4.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, а, б представлены зарегистрированные при разных температурах спектры ¹Н ЯМР воды для гидрогеля 3бентонит/3СМС/94Н₂О. Химический сдвиг незамерзающей воды увеличивается от $\delta_{\text{H}} = 4.5$ м.д. при $T = 280$ К до $\delta_{\text{H}} = 6$ м.д. при $T = 227$ К. Соответственно, связанную с бентонитом в присутствии СМС воду можно отнести к сильноассоциированной (SAW), для которой характерно участие каждой молекулы в формировании двух-трех водородных связей [11]. Небольшой сигнал с $\delta_{\text{H}} = 1.5$ —2 м.д. относится к слабоассоциированной воде (WAW), практически не принимающей участия в образовании связанных водородных связей. Количество такой воды ≤ 1 % общего содержания воды в образце. В спектрах при $T = 280$ К (рис. 1, а) регистрируется один сигнал, интенсивность которого резко уменьшается с понижением температуры, что связано с замерзанием основной части воды в температурном интервале 273—271 К. Концентрация незамерзающей воды (C_{uw}) уменьшается от 15.7 г/г при $T \geq 273$ К до 0.72 г/г при $T = 271$ К, т. е. более чем

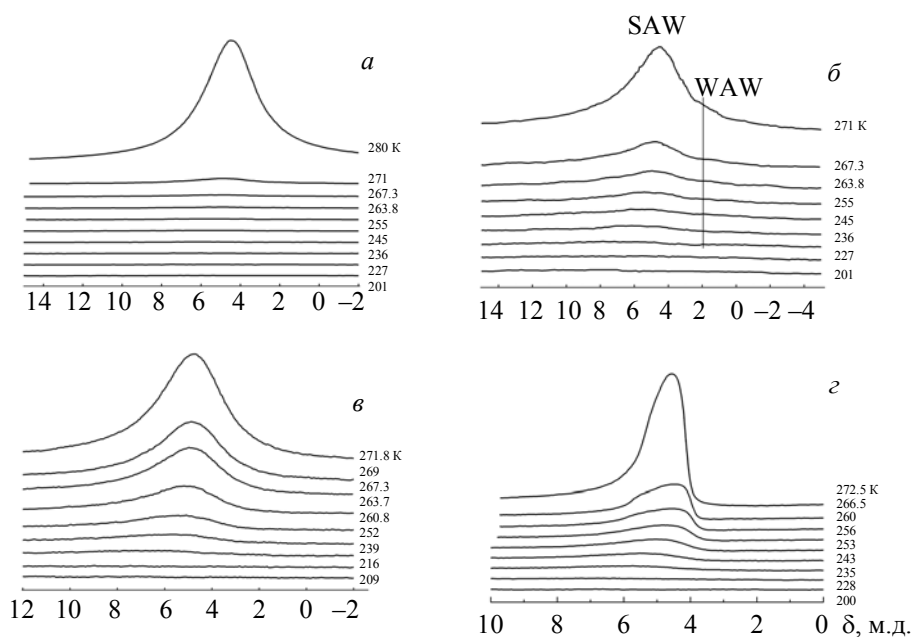


Рис. 1. Спектры ¹Н ЯМР воды, входящей в состав образцов гидрогелей 3бентонит/3СМС/94Н₂О (а, б), 3бентонит/3СМС/94Н₂О+СО₂ (в) и 3СМС/97Н₂О (г), при разных температурах

в 20 раз. При большей чувствительности ЯМР-спектрометра в спектрах наблюдается сигнал воды и при более низких температурах вплоть до $T = 227$ К (рис. 1, б).

Спектр незамерзающей воды для гидрогеля 3бentonит/3СМС/94Н₂О, приготовленного на воде, содержащей растворенный СО₂ (рис. 1, в), аналогичен приведенным на рис. 1, а, б, но отличается от них тем, что сигналы воды регистрируются при более высоких температурах. Поскольку вместо воды в гелях использован раствор полимера СМС, который способен связывать значительное количество воды, на рис. 1, г приведен спектр водного раствора СМС. В спектрах замороженного раствора СМС присутствуют два сигнала воды, различающиеся химическим сдвигом $\delta_H = 4.5$ и 5.5 м.д., которые относятся к воде, участвующей в формировании кластеров с разной средней ассоциированностью: чем больше химический сдвиг, тем больше ассоциирована вода. Именно такая форма воды стабилизируется при замораживании образца.

Зависимости концентрации незамерзающей воды от температуры приведены на рис. 2, а. На рис. 2, б, в представлены рассчитанные на их основе по формуле (2) зависимости изменения свободной энергии Гиббса для межфазной воды от концентрации незамерзающей воды и распределение водных кластеров по радиусам в изобарическом процессе оттаивания образца. По этим кривым можно определить концентрации сильно- и слабосвязанной (WBW) воды в предположении, что сильносвязанной (SBW) является вода, замерзающая при $T < 265$ К. Для водных суспензий глинистых минералов в соответствии с критериями [10] вода, локализованная между базальными плоскостями частиц глинозема, классифицируется как осмотическая (OSW). Поскольку изменение термодинамических потенциалов осмотической воды не превышает 1.5 % свободной поверхностной энергии глинозема, осмотической можно считать часть слабосвязанной воды, для которой температура замерзания понижается не более чем на 0.5 К (рис. 2, а). Из-за недостаточно точной фиксации температуры вблизи $T = 273$ К в опытах с вымораживанием жидкой фазы количество такой воды точно установить невозможно.

Как видно из рис. 2, а, в растворе СМС максимальная концентрация незамерзающей воды и наименьшие значения ΔG практически во всем интервале температур. Такой результат обусловлен структурой раствора полимера. Макромолекулы СМС в растворе приобретают спиральную конформацию

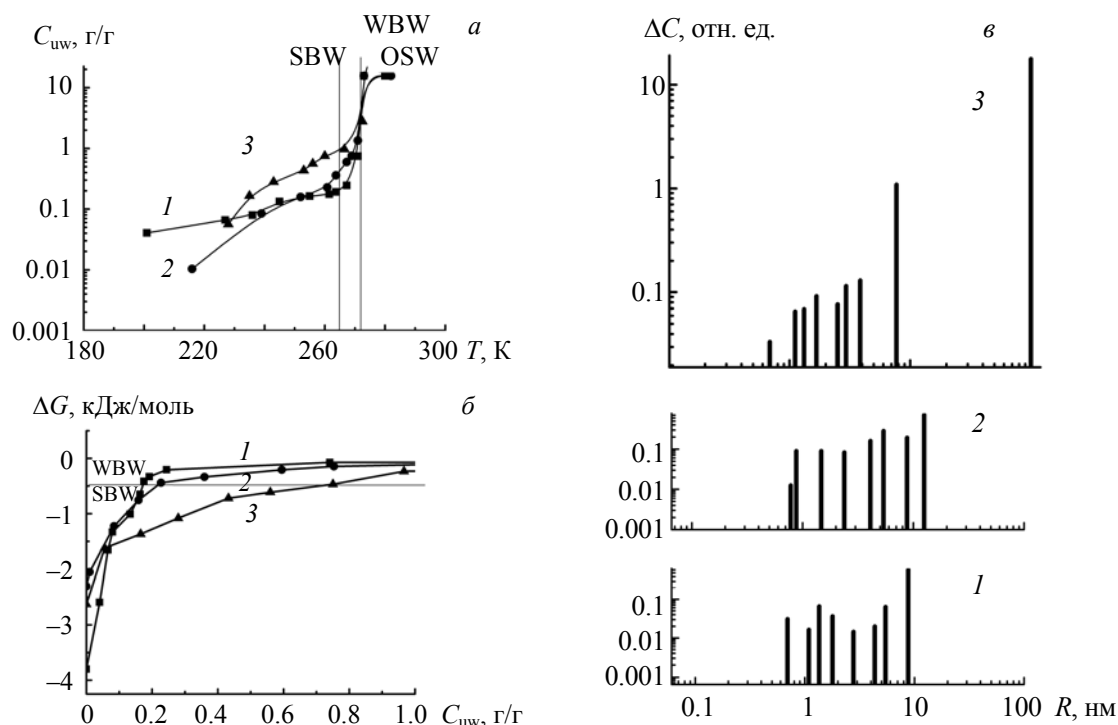


Рис. 2. Зависимости изменения концентрации незамерзающей воды от температуры (а), построенные на их основе изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б) и распределение кластеров адсорбированной воды по радиусам (в) в гидрогелях: 1 — 3бentonит/3СМС/94Н₂О, 2 — 3бentonит/3СМС/94Н₂О+СО₂, 3 — 3СМС/97Н₂О

за счет внутримолекулярных взаимодействий, но из-за высокой жесткости остаются практически выпрямленными. При высокой концентрации макромолекулы полимера за счет межмолекулярных связей образуют трехмерную сетку зацеплений [17]. Образование такой структуры обусловлено наличием в макромолекуле СМС карбоксилатных ($-\text{COO}^-$) и гидроксильных групп, с которыми молекулы воды образуют водородные связи. За счет сил электростатического отталкивания ($-\text{COO}^-$)-групп увеличивается концентрация воды между полимерными цепями. Образование макромолекулами СМС внутри- и надмолекулярной структур приводит к тому, что гель является микрогетерогенной системой. Кроме того, в растворе СМС присутствуют гидратированные ионы Na^+ . Можно считать, что вся вода в растворе СМС находится в связанном состоянии и локализуется как внутри спирали макромолекулы, так и в межмолекулярном пространстве [17, 18]. Из рис. 2, в (диаграмма 3) видно, что вода состоит из кластеров размером $R \leq 3$ нм, присутствуют домены воды с радиусами $R = 8$ нм, но основная часть воды входит в состав нанокაпель размером 100 нм.

При введении в раствор СМС бентонита (образец 3бentonит/3СМС/94Н₂О) изменяется существующая там система межмолекулярных взаимодействий. К микрогетерогенностям раствора СМС добавляются микрогетерогенности, вносимые частицами бентонита (рис. 3). Макромолекулы полимера вследствие высокой жесткости адсорбируются только на поверхности частиц бентонита (при этом происходит их частичная дегидратация) [19]. Молекулы воды адсорбируются как на базальных плоскостях частиц бентонита, так и на торцевых, проникая в межслоевое пространство, и тем самым повышают концентрацию сильносвязанной воды. Кроме того, происходит замещение части ионов $\text{Me}^{2+,3+}$, входящих в состав бентонита, на ионы Na^+ из раствора СМС. Ионы $\text{Me}^{2+,3+}$, вступая в реакцию с макромолекулами СМС, образуют водонерастворимые соли [17–19]. За счет этих процессов в пространстве между частицами бентонита уменьшается концентрация растворенных макромолекул СМС, а следовательно, концентрация не замерзающей при низких температурах воды (рис. 2, а, кривая 1). Незамерзающая вода (за исключением OSW) находится в виде наноразмерных кластеров, распределение которых по радиусам имеет два максимума при $R = 1.5$ и 9 нм (рис. 2, в, диаграмма 1).

Для приготовления образца 3бentonит/3СМС/94Н₂О+СО₂ использована вода, насыщенная углекислым газом. В водном растворе СМС углекислый газ легко вступает в химические реакции, образуя различные углекислые соли (HCO_3^- , CO_3^{2-}) и не растворимую в воде целлюлозогликолевую кислоту из Na-соли СМС. Гидратация образовавшихся анионов и кислоты может приводить к повышению концентрации незамерзающей воды. Кроме того, анионы угольной кислоты способствуют набуханию бентонита, т. е. проникновению молекул воды в межплоскостное пространство частиц бентонита, повышая тем самым концентрацию сильносвязанной воды. Молекулы углекислоты на поверхности бентонитовой глины могут образовывать связанные водородными связями комплексы с поверхностными гидроксильными группами и влиять на зарядовое состояние поверхности [19, 20]. Из рис. 2, а, б видно, что зависимости $C_{\text{uw}}(T)$ и $\Delta G(C_{\text{uw}})$ для образцов 3бentonит/3СМС/94Н₂О и 3бentonит/3СМС/94Н₂О+СО₂ заметно различаются, причем в областях, соответствующих как слабо-связанной, так и сильносвязанной воде. При низких температурах количество незамерзающей воды в присутствии СО₂ меньше, а при температуре >250 К больше, чем в случае использования обычной воды. Это различие проявляется и в распределении кластеров незамерзающей воды по радиусам (рис. 2, в, диаграмма 2). Возрастает вклад от кластеров большего размера, вплоть до $R = 12$ нм.

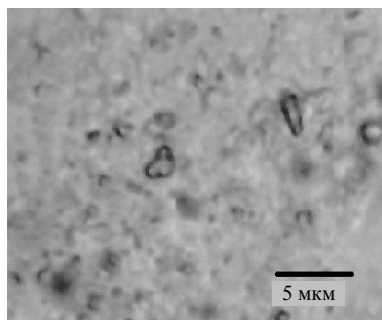


Рис. 3. Микрофотография композита 3бentonит/3СМС/94Н₂О

На рис. 3 приведена микрофотография композита 3бентонит/3СМС/94Н₂О, представляющего собой матрицу из раствора СМС, в которой распределены частицы бентонита разного размера, т. е. это совокупность микрон неоднородностей. Относительно общего объема композита доля частиц бентонита невелика. Можно предположить, что основной вклад в состояние воды вносит раствор СМС, концентрация полимера в котором из-за присутствия бентонита уменьшилась.

В табл. 1 приведены термодинамические характеристики слоев незамерзающей воды, рассчитанные из зависимостей на рис. 2, б. Значение ΔG^S соответствует максимальному уменьшению свободной энергии в ближайшем к поверхности слое связанной воды. Из табл. 1 следует, что использование воды с СО₂ приводит к росту количества сильносвязанной воды в образце. Это увеличение обусловлено, по-видимому, преимущественным формированием более мелких кластеров воды в условиях заморозания осмотической воды (рис. 2, в), ростом способности бентонитовых глин к набуханию в присутствии СО₂ и наличием гидратированных анионов угольной кислоты. При этом межфазная энергия воды в образце возрастает от 51.2 до 54.5 Дж/г. Максимальные концентрации сильносвязанной воды и межфазной энергии в растворе СМС по сравнению с другими образцами могут свидетельствовать о том, что основную роль в гелях играет гидратация макромолекул СМС (в образцах с бентонитом концентрация растворенных молекул полимера уменьшается), а не адсорбция их на поверхности бентонита и не взаимодействие молекул воды с бентонитом.

Т а б л и ц а 1. Характеристики слоев незамерзающей воды в гидрогелях СМС, бентонит-СМС и бентонит-СМС в присутствии СО₂

Образец	C _{H₂O} , г/г	C _{uw} ^S , г/г	C _{uw} ^W + OSW, г/г	ΔG^S , кДж/моль	γ_S , Дж/г
3бентонит/3СМС/94Н ₂ О	15.7	0.17	15.53	–3.7	51.2
3бентонит/3СМС/94Н ₂ О+СО ₂	15.7	0.23	15.47	–2.3	54.3
3СМС/97Н ₂ О	32.3	0.75	31.6	–2.7	73.3

Заключение. С помощью метода вымораживания жидкой фазы с ЯМР-регистрацией сигнала незамерзающей воды в гидрогелях из натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и бентонита идентифицированы осмотическая, слабосвязанная и сильносвязанная вода. Установлено, что при введении бентонита в водный раствор полимера уменьшается концентрация сильно- и слабосвязанной воды и межфазная энергия воды. В присутствии в воде СО₂ увеличиваются концентрация сильносвязанной воды и доля малых кластеров воды, локализующихся в межслоевом пространстве частиц бентонита и на водонерастворимых продуктах взаимодействия углекислого газа с компонентами гидрогеля. Состояние воды в растворе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и размер водных кластеров обусловлены наличием как внутри-, так и надмолекулярной структуры полимера.

- [1] В. Н. Павлюченко, С. С. Иванчев. Высокомолек. соед. А, **51**, № 7 (2009) 1075—1095 [V. N. Pavlyuchenko, S. S. Ivanchev. Polym. Sci. A, **51**, N 7 (2009) 743—760]
- [2] S. K. H. Gulrez, S. Al-Assaf, G. O. Phillips. Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications, InTech (2011) 118—142
- [3] V. J. McBrierty, S. J. Martin, F. E. Karasz. J. Mol. Liq., **80**, N 2-3 (1999) 179—205
- [4] M. A. Bag, L. M. Valenzuela. Int. J. Mol. Sci., **18**, N 8 (2017) 1422—1453; doi:10.3390/ijms18081422
- [5] В. В. Гончарук, Л. В. Дубровина, Е. В. Макарова. Хим. и технол. воды, **39**, № 5 (2017) 459—469 [V. V. Goncharuk, L. V. Dubrovina, E. V. Makarova. J. Water Chem. Technol., **39** (2017) 257—262]
- [6] М. Й. Шумскайте, В. Н. Глинских. Геология и геофизика, **57**, № 10 (2016) 1911—1918 [M. Y. Shumskayte, V. N. Glinskikh. Russ. Geol. Geophys., **57** (2016) 1509—1514]
- [7] G. R. Coates, Xiao Lizhi, M. G. Prammer. NMR Logging, Principles & Applications, Houston, Halliburton Energy Services Publishing (2000)
- [8] Ю. И. Тарасевич. Хим. и технол. воды, **35**, № 3 (2013) 177—187
- [9] V. M. Gun'ko, V. V. Turov, V. M. Bogatyrev, V. I. Zarko, R. Leboda, E. V. Goncharuk, A. A. Novza, A. V. Turov, A. A. Chuiko. Adv. Colloid. Interf. Sci., **118**, N 1-3 (2005) 125—172
- [10] В. М. Гунько, В. В. Туров, П. П. Горбик. Вода на межфазной границе, Киев, Наук. думка (2009)

-
- [11] **V. M. Gun'ko, V. V. Turov.** Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena, New York, Taylor & Francis (2013)
- [12] **J. C. Hindman.** J. Chem. Phys., **44** (1966) 4582—4592
- [13] **O. V. Petrov, I. Furo.** Progr. NMR, **54** (2009) 97—122
- [14] **D. W. Aksnes, L. Kimtys.** Solid State Nucl. Magn. Reson., **25** (2004) 146—163
- [15] **Ю. Г. Фролов.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы, Москва, Химия (1982)
- [16] Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко, Москва, Наука (1978)
- [17] **C. G. Lopez, S. E. Rogers, R. H. Colby, P. Graham, J. T. Cabral.** J. Polymer Sci., B, **53**, N 7 (2015) 492—501
- [18] **Г. А. Петропавловский.** Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания, Ленинград, Наука (1988)
- [19] **Е. В. Соботович, Г. П. Задвернюк, В. М. Кадошніков, Б. П. Злобенко, І. Р. Писанська, Ю. Г. Федоренко.** Мінералог. журн., **30**, № 4 (2008) 32—40
- [20] **В. И. Осипов, В. Н. Соколов, Н. А. Румянцева.** Микроструктура глинистых пород, Москва, Недра (1989)