ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 11, с. 2074–2080

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.123.8,541.183.12.2,542.06

СВОЙСТВА ВОДЫ В НАБУХШИХ СШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТАХ

© 2008 г. А. Н. Гагарин, М. Г. Токмачев, С. С. Ковалева, Н. Б. Ферапонтов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 25.10.2007 г.

Методами оптической волюметрии (ОВМ) и динамической десорбционной порометрии (ДДП) изучены свойства воды в гелях полистиролсульфокислоты с различными степенями сшивки. Установлено, что изотермы десорбции воды, полученные методом ДДП, совпадают с изопиестическими изотермами, что позволяет рекомендовать этот метод для исследования количества воды в гелях полимеров. Совокупностью методов ДДП и ОВМ показано, что граница раздела фаз в системе "сшитый гидрофильный полимер – вода" не совпадает с видимой границей геля, т.е. гели – двухфазны, и в них присутствует вода двух типов – "свободная" и "связанная". Выявлено влияние степени сшивки полимера на количество и свойства обоих типов воды. Показана возможность рассчитывать константы распределения воды в полимере на основании данных метода ДДП.

В последнее время гели гидрофильных полимеров все чаще используются не как субъекты химических реакций, а как среда с особыми свойствами для разделения веществ или получения, например, наночастиц металлов. В таких случаях на протекание реакции влияет и строение полимера, и его полярные группы, и активность воды в геле. Поэтому свойства воды, полимера и строение самой системы до настоящего времени являются объектами детального исследования.

Свойства набухших полимеров нельзя отождествлять со свойствами сухих полимеров хотя бы потому, что набухший полимер – это не одно вещество, а раствор. Уже при контакте с водяным паром гидрофильный полимер образует раствор, о чем свидетельствует, например, повышение температуры, наблюдаемое при сорбции воды. Кроме того, по данным [1], набухший в паре полиэлектролит проводит электрический ток, тогда как ни сухой полимер, ни чистая вода проводниками тока не являются.

Анализ ИК-спектров влажных пленок полиэлектролитов выявил, что спектр поглощения воды меняется в зависимости от её количества в полимере [2]. При относительно низкой влажности в спектре наблюдаются частоты, характерные для так называемой "связанной" воды, а при увеличении количества воды в полимере появляются колебания, соответствующие деформационным колебаниям "свободной" воды.

Методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [3] и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [4] показано, что одна часть воды специфически взаимодействует с полимером, а другая – имеет свойства, близкие к свойствам обычной воды. Этими же методами установлено, что количество "связанной" воды определяется, в основном, природой противоионов и фиксированных групп, а количество "свободной" воды – природой сшивки и ее количеством в матрице [3].

В методе эталонной порометрии [5] набухший в воде образец сушат вместе с пористым эталоном, в котором известны количество и распределение пор по радиусам. Сравнивая изотермы десорбции эталона и образца, судят о распределении пор в последнем. В работе [6] этим методом исследованы свойства ионообменных мембран МК-40 и МК-41 и некоторых ионитов. В набухших полимерах обнаружены два типа пор: малые, с радиусами 1–10 нм, и большие, с радиусами ~10^2–10^3 нм.

Эти примеры говорят о том, что в набухших полимерах вода присутствует в двух формах: "связанной" и "свободной" воды. Однако критерии для разграничения форм воды в упомянутых выше методах различны, а соответственно, различны и полученные оценки количеств "связанной" и "свободной" воды [7].

В настоящей работе изучение свойств воды проведено двумя методами: оптической волюметрией (ОВМ) [8, 9], позволяющей измерять размеры набухшего полимера непосредственно в растворителе, и методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [10], адаптированным для исследования свойств набухших полимеров. Цель работы состояла в экспериментальном определении количеств и свойств воды в набухших полимерах и связи этих величин со свойствами полимеров и внешними условиями. В качестве объектов исследования выбраны полиэлектролиты на

основе сульфополистирола в H^+-форме, сшитого различным количеством дивинилбензола (ДВБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное исследование свойств воды в полимерах выполнено на полистирольных сульфокатионитах КУ-2 × 4, КУ-2 × 8, РРС-100, КУ-2 × 12 и КРС-20п в водородной форме со степенями сшивки 4, 8, 8, 12 и 20% сответственно. Выбор этих полимеров в качестве объектов исследования обусловлен тем, что их свойства хорошо изучены, что позволило сравнивать получаемые результаты с литературными данными.

Перед проведением экспериментов образцы ионитов кондиционировали, переводили в водородную форму и промывали водой. Кроме того, определяли удельную обменную емкость каждого ионита (г-экв/г сухого полимера).

Общее количество воды в набухшем полимере определяли с помощью метода ОВМ [8, 9]. Для этого отбирали сухие сферические гранулы диаметром 0.3–0.5 мм, определяли их диаметр под микроскопом и вычисляли объем сухого полимера (V_d). Затем заливали гранулы водой и после установления равновесия определяли тем же способом объем полимера, максимально набухшего в воде (V_s). Во избежание случайных ошибок степень набухания определяли для 5–7 гранул. По разности этих объемов находили объем воды в набухшем полимере (V_w):

$$V_w = V_s - V_d. \quad (1)$$

Количество воды в грануле n_w^Σ (моль/г-экв) рассчитывали по уравнению:

$$n_w^\Sigma = V_w/(V_m V_d e), \quad (2)$$

где V_m – парциальный мольный объем воды (см^3/моль), учитывающий неаддитивность смешения воды и полимера, e – удельная емкость сухого полимера (г-экв/см^3).

С позиций гетерофазной модели [11] n_w^Σ состоит из двух слагаемых:

$$n_w^\Sigma = n_w^i + n_w^s, \quad (3)$$

где n_w^i – количество воды, сорбированной из пара (моль/г-экв), а n_w^s – дополнительное количество воды, проникшей в полимер при его помещении в воду (моль/г-экв). Если данные по сорбции воды из пара известны (например, из изопиестических экспериментов), то методом ОВМ легко определить количества "свободной" и "связанной" воды в геле.

Изотермы десорбции воды из полимеров получали методом ДДП. В его основу положен анализ процесса сушки образца полимера, пропитанного водой. Для проведения эксперимента 0.5–0.7 мл водной суспензии исследуемого полимера помещали в стеклянную или тефлоновую ячейку массой 5–10 г и объемом 1–1.25 мл. В верхней части ячейки имеется небольшое отверстие. Геометрия ячейки и размер отверстия подобраны таким образом, что скорость диффузии водяного пара через отверстие меньше скорости испарения воды из образца. В результате давление пара в ячейке близко к равновесному, а скорость сушки образца равна скорости диффузии пара из ячейки и зависит только от равновесного давления водяного пара над образцом. Стационарность режима сушки (отвод водяного пара с поверхности ячейки) обеспечивается постоянным потоком сухого азота.

Изменение массы ячейки в процессе эксперимента контролировали с помощью весов. Для поддержания температуры 298 ± 0.03 K весы с ячейкой помещали в термостат. По окончании опыта ячейку с образцом выдерживали в эксикаторе над P_2O_5 при температуре 363 K до постоянной массы. При этом масса образца обычно уменьшалась на 1–2 моль H_2O/г-экв. Впоследствии это учитывали при построении изотерм десорбции. В результате эксперимента получали зависимость изменения массы воды в ячейке от времени.

Относительное давление пара над образцом с незначительной погрешностью можно определить из уравнения [10]:

$$p/p_0 = w/w_0, \quad (4)$$

где p/p_0 – относительное давление водяного пара, p_0 – парциальное давление насыщенного пара над чистой водой, w_0 – скорость испарения воды из ячейки с чистой водой, w – скорость испарения воды из ячейки в данный момент времени. На графике зависимостей скорости сушки образца от времени (рис. 1) в каждом эксперименте можно выделить три этапа сушки.

I. Начальный участок – восстановление температурного равновесия в термостате, нарушенного при постановке эксперимента. Скорость сушки на нем может как уменьшаться, так и увеличиваться.

II. Средний участок – испарение свободной воды. Так как в ячейку загружается заведомо больше воды, чем способен поглотить образец, то пока свободная вода не испарится, скорость сушки остается постоянной и максимальной. Это позволяет определить w_0 в данном эксперименте.

III. Конечный участок – это участок испарения воды из исследуемого образца, на котором скорость сушки монотонно убывает во времени. Точка на границе участков II и III является точкой начала падения скорости (ТНПС), а соответствующая ей по времени точка на кривой "масса от времени" $m(t)$ определяет общее количество воды в образце.

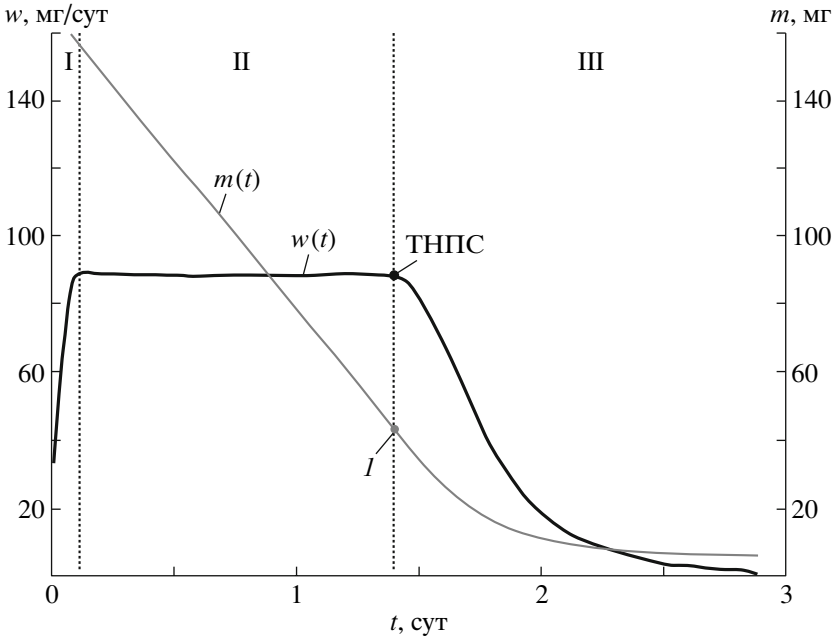

Рис. 1. Зависимости массы воды в ячейке ($m(t)$) и скорости сушки ($w(t)$) от времени эксперимента ДДП. Пунктиром обозначены границы этапов сушки; *1* – масса "связанной" воды. Обозначения – в тексте.

Существенную проблему при обработке результатов эксперимента составляют шумы. приводящие к ~20% разбросу значений скорости сушки. Основным источником шумов являются аналитические весы, точнее, некорректная обработка ими плавного изменения массы на чашке, приводящая к неравномерному (по времени) изменению сигнала весов при равномерном изменении массы на чашке. Это дает ~20% разброс значений при определении скорости сушки.

Для компенсации этих шумов массив экспериментальных данных массы от времени сначала регуляризовывали по времени методом сплайн-интерполяции, а затем сглаживали, определяя взвешенные средние значения в каждой точке (m_i'), используя ядро Гаусса:

$$m_i' = \sum_{j=1}^{n} K\left(\frac{t_i - t_j}{b}\right) m_j \Big/ \sum_{j=1}^{n} K\left(\frac{t_i - t_j}{b}\right),$$
$$K\left(\frac{t_i - t_j}{b}\right) = \exp\left(-\frac{(t_i - t_j)^2}{2b^2 0.37^2}\right) \Big/ (2\pi)^{1/2} 0.37, \quad (5)$$

где n – число точек в массиве данных, t и m – массивы абсцисс ("время") и ординат ("масса") точек, b – "ширина окна" сглаживания по t.

Значение ширины окна b выбирали равным двум-трем часам (~70–100 точек), что позволяло значительно (на порядок и более) уменьшить амплитуду шумов по скорости при отклонении исходных данных от сглаженной кривой менее 10^{-4} г. Производную функции массы от времени при этом рассчитывали численно, вводя разностную аппроксимацию стандартным образом.

На графике зависимости скорости сушки от времени выделяли отрезок, на котором скорость постоянна, и считали, что этот отрезок соответствует периоду испарения чистой воды из ячейки. На выделенном отрезке экспериментальные данные $m(t)$ аппроксимировали линейной зависимостью и определяли среднюю скорость сушки w_0. При этом погрешность w_0 обычно не превышала 0.5%.

ТНПС в эксперименте определяли как момент времени, после которого мгновенные значения скорости сушки меньше w_0. Значение w_0 выбирали тремя способами: как среднее значение скорости сушки на участке II и как это же значение, увеличенное и уменьшенное на погрешность его определения. Таким образом, в каждом эксперименте получали три ТНПС и три пары зависимостей $m(t)$ и $w(t)$ в образце. Для всех трех пар определяли относительное давление водяного пара и строили изотермы десорбции воды. Такой подход позволяет оценивать влияние погрешности по скорости на положение ТНПС и форму изотерм десорбции.

Изотермы десорбции воды в координатах $n_w = f(p/p_0)$ строили, сопоставляя относительное давление пара с текущей массой образца. Среднюю изотерму десорбции определяли как среднее арифметическое из трех изотерм.

Затем с помощью уравнения Кельвина определяли распределение пор по радиусам в исследуемом образце:

$$r = -2\sigma V_m/(RT\ln(p/p_0)), \quad (6)$$

Таблица 1. Количества воды в сульфокатионитах в H^+-форме, определенные ОВМ, ДДП и изопиестическим методами

Ионит	V_s/V_{dry}	n_w^Σ, моль/г-экв	n_w^i, моль/г-экв	n_w^s, моль/г-экв	Δ, %
КУ-2×4	4.65	32.4 ± 2	37.5 ± 3 (I) 28.0 ± 2 (II)	4.4 ± 4	0
КУ-2×8	2.21	15.5 ± 1 (16.1 ± 1)	12.0 ± 1	4.1 ± 2	25
РРС-100	2.23	17.0 ± 1 (17.5 ± 1)	13.0 ± 1	5.5 ± 2	31
КУ-2×12	1.70	12.3 ± 1	10.7 ± 1	≥3.1 ± 2	≥22
КРС-20п	–	–	7.2 ± 1	≥1.3 ± 1.5	≥15

Примечание. Величины в скобках рассчитаны по результатам [12]; Δ – доля n_w^s; I – ДДП, II – изопиестический метод.

где r – радиус пор, σ – поверхностное натяжение на границе вода–воздух.

Необходимо отметить, что термин "радиус пор" перешел в данную работу из работ по порометрии. В случае изучения свойств воды в набухших полимерах этот термин характеризует влияние расстояния между полимерными цепями на активность воды, находящейся в межцепном объеме.

Для того чтобы сравнивать полученные результаты с данными работ по эталонной порометрии [6] и облегчить расчет констант распределения воды, изотермы десорбции представлены в терминах распределения воды по радиусам пор.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Максимальные количества воды в полимерах определены методом ОВМ. В таблице 1 приведены данные об относительных объемах гранул, набухших в воде, и данные о количествах воды, сорбируемой этими ионитами из насыщенного пара – n_w^i. Рассчитанные на основании полученных величин значения n_w^Σ представлены там же. Сравнение величин n_w^Σ и n_w^i показывает, что степень набухания сшитого сульфированного полистирола в воде всегда больше, чем в паре.

Удельные количества "свободной" воды в геле n_w^s, рассчитанные из уравнения (3), также представлены в табл. 1. Анализ полученных результатов говорит о том, что содержание "свободной" воды в исследованных ионитах уменьшается с увеличением количества сшивающего агента, но в гелях ионита с 4% сшивки n_w^s на грани ошибок эксперимента.

На рис. 2 в графическом виде представлены результаты, полученные при изучении сорбции воды сульфокатионитом КУ-2 × 8. Хорошо видно, что существует разрыв между изотермой сорбции воды из пара [13] и точкой, характеризующей количество воды в полимере, помещенном в воду.

Чтобы ответить на вопрос, как изменяются свойства воды в полимере при переходе геля от равновесия с водой к равновесию с паром, в работе применен метод ДДП. Полученная этим методом изотерма десорбции воды для ионита КУ-2 × 8 так-

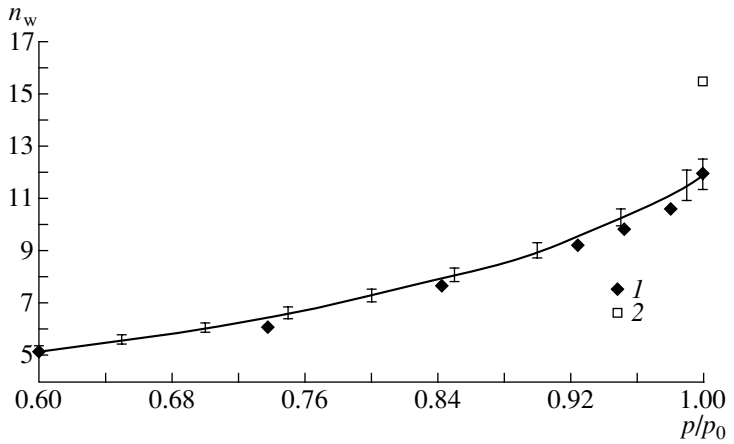

Рис. 2. Изотерма сорбции воды для полистиролсульфокислоты с 8% сшивки [12] (*1*), изотерма десорбции воды (линия) и n_w^Σ (*2*) для ионита КУ-2 × 8 в H^+-форме.

же приведена на рис. 2. Изотермы сорбции и десорбции воды, полученные изопиестическим методом и методом ДДП, совпадают в пределах погрешностей. Единственным исключением является изотерма десорбции для КУ-2 × 4, лежащая заметно выше изотермы сорбции. При этом максимальное количество воды на изотерме десорбции превышает n_w^Σ, определенное методом ОВМ для того же образца. Однако в пределах ошибок измерений n_w^i по методу ДДП и n_w^Σ совпадают (34.5 и 34.4 соответственно), заниженные же значения изотермы сорбции воды объясняются неидентичностью образцов исследовавшихся в изопиестических экспериментах и в методе ДДП. Для остальных полимеров значения начальной точки изотермы десорбции (при $p/p_0 = 1$), полученной методом ДДП, и n_w^i практически совпадают и меньше, чем n_w^Σ.

Вероятно, это связано с тем, что взаимодействие с полимером воды, проникшей в него при погружении его в воду, настолько незначительно, что чувствительность метода ДДП не позволяет его определять. При проведении эксперимента ДДП в первую очередь испаряется внешняя вода, находящаяся вне гранул. После того как вся внешняя вода испарится, полимер приходит в состояние равновесия с паром, и начинает испаряться вода из пор. Если радиус больших пор в набухшем полимере достаточно велик, то вода из них начинает испаряться при $p/p_0 \approx 1$. Поры в полимере эластичны, поэтому уменьшение количества воды приводит к уменьшению их размеров. В какой-то момент радиус пор уменьшается настолько, что начинает влиять на активность воды в них. Это приводит к падению давления пара над образцом. С учетом погрешности определения p/p_0 над образцом 0.5%, можно утверждать, что активность воды в порах ≤0.995. То есть размер этих пор, рассчитанный по уравнению (5), ≤100 нм.

Из полученных результатов следует, что: во-первых, изотермы сорбции и десорбции воды совпадают, т.е. "связанная" вода – это вода, которая сорбируется полимером из пара; во-вторых, резкий скачок на изотерме сорбции при $p/p_0 = 1$ свидетельствует о том, что при помещении полимера в жидкую воду механизм взаимодействия дополнительно сорбируемой воды с полимером меняется; и, в-третьих, эта вода по свойствам практически не отличается от воды вне геля, и ее можно считать "свободной" водой. Как видно из рис. 3, аналогичная картина наблюдается и для сульфокатионитов с другими сшивками.

Объяснить полученный результат можно, если проанализировать строение полимерной матрицы. Известно [16], что благодаря разной реакционной способности стирола и дивинилбензола сшивка в таких ионитах распределена неравномерно. В результате гранула полимера гелевого типа фактически состоит из микрогранул сильносшитого полимера, связанных между собой проходящими полимерными цепями с малым количеством поперечных связей. В сухом полимере неравномерность сшивки незаметна.

При набухании в паре частота сшивок определяет размер индуцированных водой пор, т.е. среднестатистическое расстояние между полимерными цепями, которое образуется в результате сорбции и последующей конденсации воды. Кроме поперечных связей, силой, препятствующей набуханию полимера, является поверхностное натяжение, возникающее на границе раздела фаз. Набухание полимера в паре прекращается, когда расклинивающее действие воды и поверхностное натяжение уравновесят друг друга. Чем больше радиус индуцированных пор, тем слабее расклинивающее действие воды, поэтому большие поры, которые могут индуцироваться в областях с малой сшивкой, в этой ситуации не образуются. Поверхностное натяжение на границе "набухший полимер – жидкая вода" пренебрежимо мало. Это приводит к тому, что в воде полимер продолжает набухать. Причем набухание идет в тех местах, где поперечных сшивок мало. В результате цепи полимера расходятся на большее расстояние, обусловленное уже только упругими свойствами полимерного каркаса. Если расстояния между цепями окажутся достаточно большими, то влияние полярных групп на активность воды, находящейся между цепями, будет незначительным.

Данные, полученные методом ДДП, не позволяют определять размеры больших пор в геле полимера, но позволяют определять размер малых, индуцированных пор. На рис. 4 изотермы десорбции воды представлены в координатах $dn_w/d\lg r$ от r. На нем видно, что количество ДВБ в ионите влияет и на количество воды (площадь пика), и на ее взаимодействие с полимером (положение пика). Как показано в работе [17], определив положение пика, можно рассчитать константу распределения воды K_w между гелем и внешней жидкой фазой. Соответствующие значения приведены в табл. 2.

С помощью метода ДДП можно находить константы распределения воды для полимеров разной природы. На рис. 4 тонкими линиями показаны пики, рассчитанные из теоретических изотерм сорбции воды, полученных из зависимости активности воды в растворах бензолсульфокислоты [11]. Анализ результатов, приведенных на графиках и в табл. 2, свидетельствуют об удовлетворительном согласии экспериментальных результатов с кривыми, полученными на основании литературных данных.

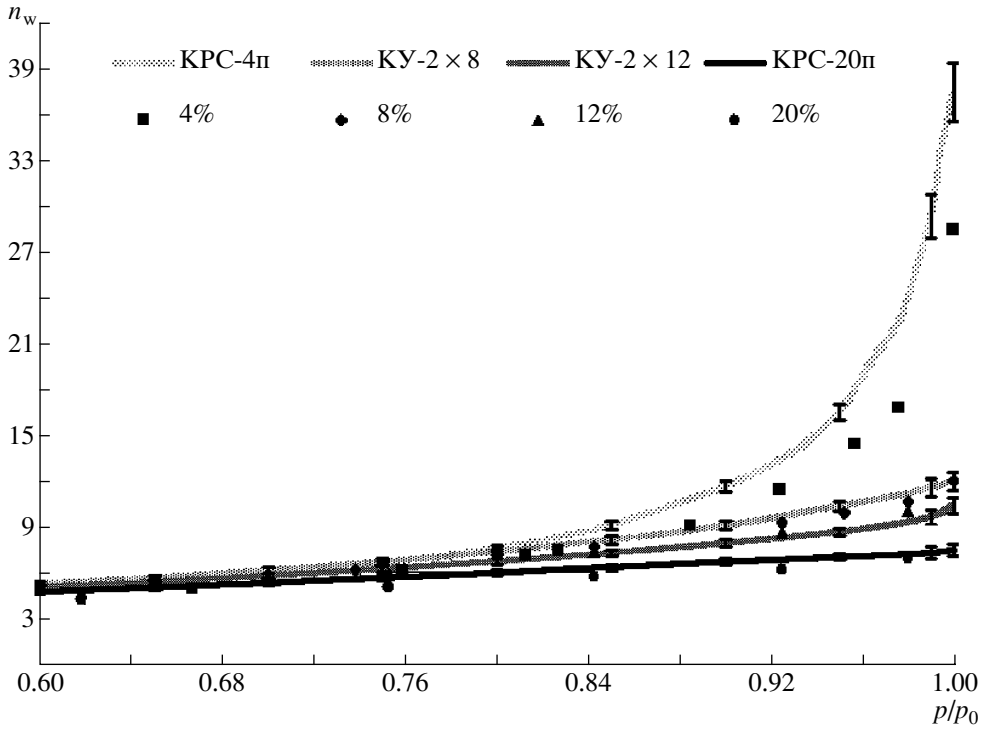

Рис. 3. Изотермы сорбции (точки) и десорбции воды (линии) для сульфокатионитов в H^+-форме с 4 [14], 8 [13], 12 и 20% ДВБ [15].

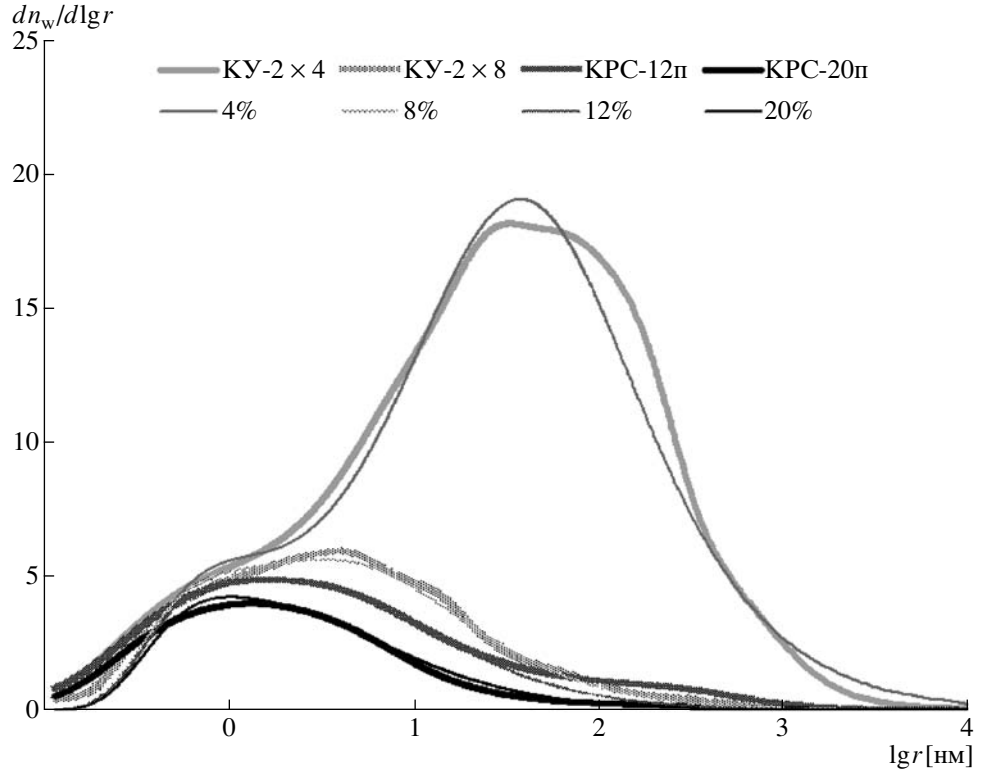

Рис. 4. Изотермы десорбции воды из сульфокатионитов в H^+-форме в координатах распределения пор по радиусам. Толстые линии – распределения, полученные в экспериментах, тонкие – модельные распределения, рассчитанные из зависимости активности воды от концентрации в растворах мономера.

Таблица 2. Константы распределения воды в полистирольных сульфокатионитах

Ионит	K_w [17]	K_w (ДДП)
КУ-2×4 H^+	0.95	0.95
КУ-2×8 H^+	0.91	0.90
РРС-100 H^+	0.91	0.91
КУ-2×12 H^+	0.87	0.91
КРС-20 H^+	0.78	0.86

Таким образом, в настоящей работе установлено, что метод ДДП может быть использован для изучения свойств гелей полимеров. С его помощью можно получать информацию не только о свойствах компонентов изучаемой системы, но и ее строении. Показано, что при равновесии с паром изотермы десорбции воды из набухших ионитов, полученные методом ДДП, совпадают с изотермами сорбции воды для тех же ионитов, полученными классическим изопиестическим методом.

Методами ОВМ и ДДП определены количества и изучены свойства воды в сульфокатионите с различной сшивкой (4–20% ДВБ). Показано, что граница раздела фаз в системе "вода – набухший ионит" не совпадает с видимой границей гранулы. В набухших полимерах данного типа одновременно присутствуют два типа воды, различающихся активностью, при этом один из них имеет такую же активность, как и вода снаружи.

Положение границы раздела между "связанной" и "свободной" водой, определенное в настоящей работе, хорошо согласуется с положением аналогичной границы, определенным с помощью метода эталонной порометрии [5, 6]. Тогда как по данным ЯМР и ДСК количество "связанной" воды в гелях меньше n_w^i. Однако исследования свойств воды в гелях этими методами подразумевают существенное охлаждение образцов, что может приводить к изменению состава фаз, поэтому вряд ли данные ЯМР и ДСК отражают ситуацию в гелях при нормальной температуре.

Показано, что количества "связанной" и "свободной" воды в ионитах сильно зависят от степени сшивки. Эта зависимость не монотонна: в ионите КУ-2 × 4 "свободная" вода практически не определяется, в ионитах с 8–12% сшивки ее доля составляет 20–30% от общего количества и уменьшается до 10–15% для КРС-20п. Это можно объяснить тем, что в слабосшитых полимерах сшивка распределена по объему равномернее, чем в среднесшитых, а сильносшитые полимеры из-за жесткого каркаса вообще набухают слабо, и при попадании из пара в воду в частности.

Все полученные результаты хорошо описываются гетерофазной моделью и являются ее экспериментальным подтверждением.

Предложено использовать данные метода ДДП для определения констант распределения воды по методике, изложенной в [17]. Определенные в данной работе значения констант распределения согласуются с величинами, полученными ранее.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой научно-технической программы (код проекта 2006-РИ–112.0/001/0052) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32297).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березина Н.П., Кононенко И.А., Демина О.А.* // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 8. С. 955.
2. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1972. 404 с.
3. *Николаев Н.И., Григорьева Г.Л., Волков В.И. и др.* Ионный обмен/Под ред. М.М. Сенявина. М.: Наука, 1981. С. 91.
4. *Тверской В.А., Шевлякова И.В., Федотов Ю.А., Кравченко В.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37. С. 549.
5. *Вольфкович Ю.М., Лужин В.К., Ванюлин А.Н., Школьников Е.И.* // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 5. С. 656.
6. *Березина Н.П., Кононенко Н.А., Вольфкович Ю.М.* // Там же. 1994. Т. 30. № 3. С. 366.
7. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
8. *Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С.* // Патент РФ № 2282850 от 29 апреля 2005 г. БИ № 24 от 27 августа 2006 г.
9. *Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б.* // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. Вып. 2. С. 198.
10. *Школьников Е.И., Волков В.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
11. *Ферапонтов Н.Б.* Модель для описания параметров растворов сшитых полиэлектролитов, ее экспериментальная проверка и примечание: Дис. … докт. хим. наук. М.: МГУ, 2001. 235 с.
12. *Шелковникова Л.А., Сарвин В.А., Ферапонтов Н.Б.* // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2004. Т. 4. Вып. 5. С 660.
13. *Lapanje S., Dolar D.* // Z. Phys. Chem. N.F. 1958. B. 18. H. 1/2. S. 11.
14. *Sundlheim B.R., Waxman M.H., Gregor H.P.* // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 9. P. 974.
15. *Тробов Х.Т.* Равновесие между моноионными формами ионитов и растворами простых электролитов: Дис. … канд. хим. наук. М.: МГУ, 1994.
16. *Дванков В.А., Цурюпа М.П.* // Итоги науки и техники. 1984. Т. 5. С. 32.
17. *Ферапонтов Н.Б., Коробов М.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1.