

Ц. Хуанг<sup>1</sup>, Г. Лю<sup>1</sup>, Ю. Жоу<sup>1,2</sup>, К. Яо<sup>1,2</sup>, Л. Линг<sup>1</sup>, П. Жанг<sup>1</sup>,  
Х. Ванг<sup>1</sup>, К. Као<sup>1</sup>, Я. Лю<sup>1</sup>, В. Ву<sup>2</sup>, В. Сан<sup>2</sup>

## СИНТЕЗ ЭКОЛОГИЧНОГО ИНГИБИТОРА ОТЛОЖЕНИЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СИСТЕМАХ ОХЛАЖДЕНИЯ

<sup>1</sup>Юго-Восточный университет, г. Нанкин, Цзянсу;

<sup>2</sup> Компания "Environmental Protection",

г. Чанчжоу, Цзянсу, Китай

ymzhou@seu.edu.cn

*Новый двойной гидрофильный блоксополимер акриловой кислоты и аллил-полиэтокси-карбоксилата был специально разработан и синтезирован из аллил-полиэтокси-эфира. Показано, что блоксополимер обладает хорошей способностью подавлять осаждение карбоната кальция и отличной диспергирующей способностью стабилизировать трехвалентное железо в промышленных системах охлаждения. Рентгенографический анализ показывает присутствие ряда кристаллов фатерита при наличии сополимера, не содержащего фосфор и азот; изменение форм кристаллов определяли с помощью инфракрасных спектров с Фурье-преобразованием, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.*

**Ключевые слова:** бесфосфорный ингибитор отложений, дисперсное железо (III), карбонат кальция, промышленные системы охлаждения.

**Введение.** Открытые рециркуляционные системы водяного охлаждения часто используются в связи с тем, что они не только обеспечивают экономичное удаление тепла, но также, благодаря рециркуляции, способствуют рациональному расходу воды. Растворенные и взвешенные вещества, содержащиеся в воде, концентрируются в системе рециркуляции охлаждающей воды. В результате часто образуются отложения карбоната кальция на поверхностях теплообмена, что сопровождается образованием изолирующего слоя на внутренних стенках благодаря присущим карбонату кальция обратным характеристикам температура – растворимость [1 – 3]. Образование отложений может вызывать сильную коррозию и ухудшение теплообмена. Наиболее распространенным и эффективным методом контроля

© Ц. Хуанг, Г. Лю, Ю. Жоу, К. Яо, Л. Линг, П. Жанги др., 2014

отложений является использование химических добавок, выполняющих функции ингибиторов отложений, которые замедляют или предотвращают образование последних даже при их очень низких концентрациях [4]. Выполнено несколько исследований, посвященных образованию отложений карбоната кальция в отсутствие ингибиторов и при их наличии [5 – 10].

С повышением экологической ответственности содержание фосфора в препаратах, используемых для очистки воды, строго контролируется. Что касается ускоренной эвтрофикации вод, следует отметить, что популярность ингибиторов с высоким содержанием фосфора снижается. В результате современная тенденция в использовании ингибиторов направлена на применение экологически более чистых химических веществ. С другой стороны, разработка или оптимизация рециркуляции воды в промышленном масштабе требует полного понимания всех основных параметров, которые определяют различные операции этого процесса. Поэтому, поскольку ингибирующее действие изменяется в зависимости от температуры и рН раствора, необходимо контролировать концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе.

Ионы двухвалентного железа, которые растворяются в водной среде, окисляются до ионов трехвалентного железа. При рН 5 и выше они осаждаются из раствора в виде гидроксида железа ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) либо оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и других соединений железа, где оно окисляется до трехвалентного железа ( $\text{Fe}(\text{III})$ ). Известно, что если в системе рециркуляции воды присутствуют незначительные (следовые) количества железа  $\text{Fe}(\text{III})$  с концентрацией 1 – 5 мг/дм<sup>3</sup>, они могут негативно влиять на работу препаратов для контроля отложений, как, например, сополимеры акриловой кислоты. Таким образом, ингибиторы эффективны для осаждения и карбоната кальция, и соединений  $\text{Fe}(\text{III})$ .

Цель данной работы – исследование эффективности ингибитора карбоната кальция и трехвалентного железа ( $\text{Fe}(\text{III})$ ), не содержащего фосфор и обладающего нечувствительностью к кальцию.

Используемый в данной работе ингибитор представляет собой двойной гидрофильный блоксополимер акриловой кислоты (AA) и аллил-полиэтокси-карбоксилата (APEL).

**Методика эксперимента.** APEL был синтезирован из аллилокси-полиэтокси-эфира (APEG) [11]. AA – это чистый для анализа препарат компании "Zhongdong Chemical Reagent Co." (г. Нанкин,



**Тест статического ингибирования.** Способность сополимера, не содержащего фосфор и азот, ингибировать отложения карбоната кальция сравнивали со способностью свободного ингибитора при проведении тестов в колбах. Изучение осаждения и ингибирования карбоната кальция осуществляли в искусственно приготовленной охлаждающей воде, полученной путем растворения определенных количеств  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaHCO}_3$  в дистиллированной воде. Концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  составляли  $250 \text{ мг/дм}^3$ . Искусственную охлаждающую воду, содержащую различные количества указанного сополимера, выдерживали в термостате при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Для приготовления тестового раствора использовали хлорид кальция и бикарбонат натрия квалификации "ч.д.а". Сополимер синтезировали в лаборатории. Стандартный раствор кислоты ЭДТА получали в соответствии с требованиями к реагентам для водоочистки Научно-исследовательского института стандартизации химической промышленности Китая, прикладного руководства по качеству воды для циркуляционных систем охлаждающей воды и стандарта на реагенты для водоочистки. Эффективность ингибирования  $\phi$  определяли следующим образом:

$$\phi = \frac{C_1 - C_2}{C_0 - C_2},$$

где  $C_0$  – общая концентрация  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $C_1$  – концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в присутствии сополимера,  $C_2$  – то же в его отсутствие,  $\text{мг/дм}^3$ .

**Диспергируемость железа.** Соединения двухвалентного железа для экспериментов по осаждению готовили путем добавления в лабораторную мешалку ( $1000 \text{ см}^3$ ), содержащую определенное количество воды, известный объем стандартного раствора хлорида кальция при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. После установления температуры в раствор вводили ингибиторы перед добавлением концентрированного раствора двухвалентного железа (обычно  $5 - 10 \text{ см}^3$ ) в таком количестве, чтобы его окончательная концентрация составляла  $10 \text{ мг/дм}^3$  либо имела другое требуемое значение. Осаждение отложений в этих растворах контролировали путем анализа светопропускания растворов с помощью ультрафиолетового (УФ) спектрофотометра после того как эти растворы, нагретые до  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , выдерживали в течение 5 ч. Для корректировки значения pH растворов двухвалентного железа (до pH 9) использовали разбавленные растворы буры.

Эффективность данного полимера как ингибитора железа (III) определяли путем оценки светопропускания растворов двухвалентного железа, которое составляло 100% после нагревания и выдерживания в течение 5 ч при 50 °С в отсутствие ингибитора. Чем ниже светопропускание, тем выше эффективность данного полимера в качестве ингибитора железа (III).

**Результаты и их обсуждение. Характеристики ингибитора.** Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием (FTIR) эфира APEG, карбоксилата APEL и сополимера AA-APEL представлены на рис. 1. Пик адсорбции высокой интенсивности ( $\text{C}=\text{O}$ ) на кривой 2 при  $1646 \text{ см}^{-1}$  показывает, что APEL успешно синтезирован. Тот факт, что валентные колебания при  $1646 \text{ см}^{-1}$  появляются на кривой 2, но полностью исчезают на кривой 3, свидетельствует, что происходит полимеризация свободных радикалов между APEL и AA.

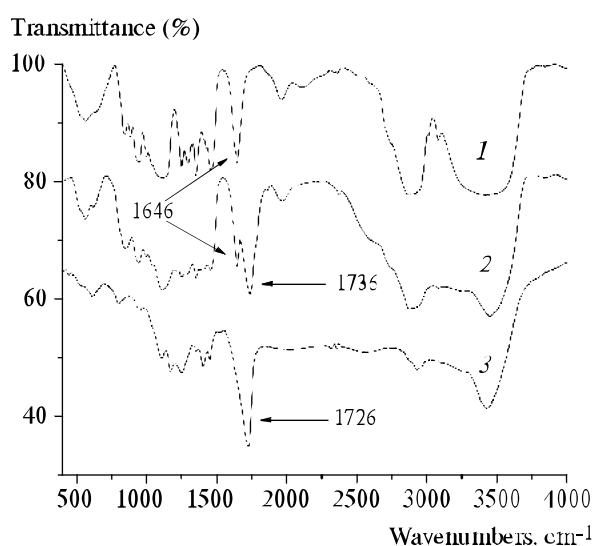


Рис. 1. Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием эфира APEG (1), карбоксилата APEL (2) и сополимера AA-APEL (3).

**Влияние дозы ингибитора.** Доза ингибитора оказывает сильное влияние на процесс осаждения железа (III) (таблица). При светопропускании растворов железа (II) в присутствии сополимера AA-APEL выявлено, что последний обладает хорошей диспергируемостью в

отношении железа (III). Очевидно, что доза сополимера сильно влияет на способность этого ингибитора контролировать процесс осаждения железа (III). При дозе указанного сополимера 4 мг/дм<sup>3</sup> светопропускание раствора железа (II) составляет 14,2% (в присутствии AA-APEL). Данные таблицы свидетельствуют о том, что AA-APEL не способен стабилизировать железо до тех пор, пока его доза не превысит 4 мг/дм<sup>3</sup>. Следует отметить, что в ранних исследованиях не сообщалось о подобной тенденции влияния дозы на эффективность поведения полимерных пороговых ингибиторов [12].

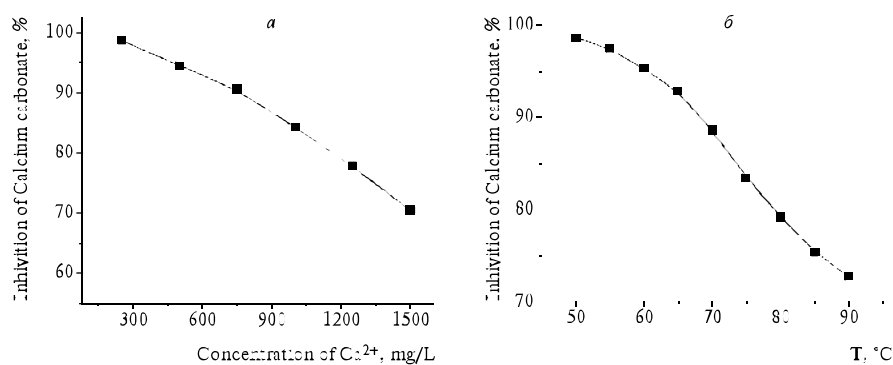
#### *Ингибирование железа (III) с помощью сополимера AA-APEL*

Доза AA-APEL, мг/дм <sup>3</sup>	Светопропускание раствора железа (II) в присутствии AA-APEL, %
0	100
2	96,8
4	14,2
6	13,9
8	13,7
10	14,0
12	13,5
14	13,6
16	13,3

**Влияние свойств раствора.** Свойства раствора оказывают большое влияние на ингибированное осаждение. Чтобы оптимизировать параметры системы рециркуляции охлаждающей воды в промышленном масштабе, было исследовано влияние параметров раствора на силу ингибирования сополимера AA-APEL (рис. 2). На рис. 2, а (концентрация  $\text{HCO}_3^-$  – 250 мг/дм<sup>3</sup>, pH 9, продолжительность – 10 ч, температура – 60 °С) показана эффективность ингибиторов в условиях воды с более высокой жесткостью.

На рис. 2, б (концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  – 250 мг/дм<sup>3</sup>, pH 9, продолжительность – 10 ч) показана эффективная тепловая стабильность сополимера AA-APEL. При повышении температуры раствора от 50 до 90 °С данный сополимер в основном сохраняет свою активность. Как показано на рис. 2, в (концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  – 250 мг/дм<sup>3</sup>, про-

должительность – 10 ч, температура – 60 °С), при увеличении рН раствора от 6 до 12 происходит снижение силы ингибирования на 24,2%. Вероятной причиной этого может быть то, что растворимость карбоната кальция снижается с возрастанием рН. При значениях рН 8,5–9,5, которые являются обычными для промышленных систем рециркуляции воды, сополимер АА-АРЕL демонстрирует заметную ингибирующую способность. Если рассматривать благоприятную реакцию с ионами железа, следует иметь в виду, что некоторые ингибиторы отложений, такие, как полиакриловая кислота, в большей степени теряют свою эффективность в отношении кальций-карбонатных отложений при наличии незначительных количеств железа в растворе [13]. Данные, представленные на рис. 2, а (концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  – 250 мг/дм<sup>3</sup>, рН 9, продолжительность – 10 ч, температура – 60 °С), свидетельствуют, что сополимер АА-АРЕL в пересыщенных растворах карбоната кальция обеспечивает эффективное ингибирование карбоната кальция, которое зависит от концентрации железа. Сополимер АА-АРЕL совершенно неэффективен при образовании фосфатных отложений, когда концентрации ионов железа в растворах > 15 мг/дм<sup>3</sup>. Обычно следовые количества железа составляют 1 – 5 мг/дм<sup>3</sup> в промышленных системах рециркуляции воды. Таким образом, сополимер АА-АРЕL остается эффективным ингибитором карбоната кальция даже при наличии ионов железа в водных растворах.



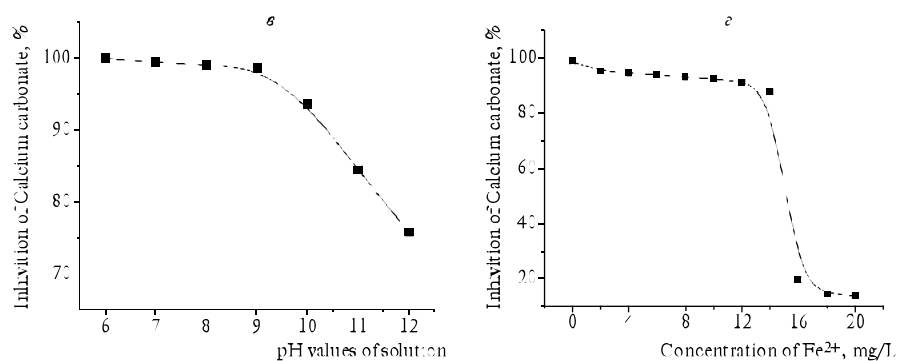


Рис. 2. Зависимость ингибирующего действия сополимера (8 мг/дм<sup>3</sup>) от концентрации в растворе Ca<sup>2+</sup> (а), температуры (б), pH (в) и концентрации Fe<sup>2+</sup> (г).

**Характеристики отложений.** Осажденные фазы CaCO<sub>3</sub> были определены с помощью рентгенодифракционного анализа, и соответствующие спектры показаны на рис. 3. В отсутствие сополимера АА-АРЕL кальцит является основной кристаллической формой (см. рис. 3, а). Как показано на рис. 3, б, при наличии сополимера АА-АРЕL образуется ряд кристаллов фатерита.

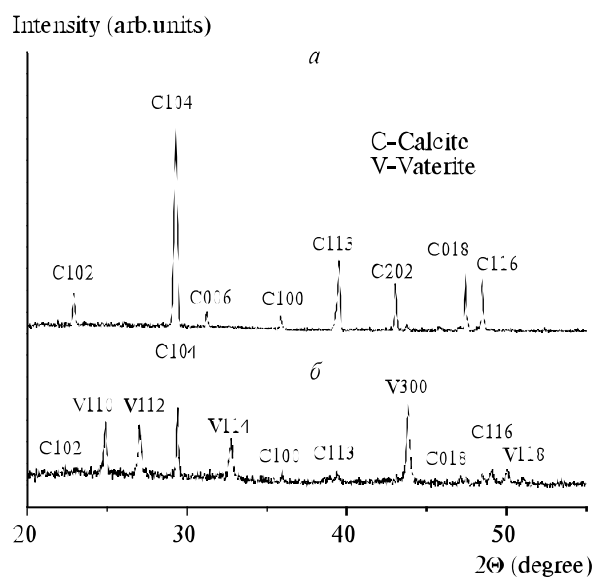


Рис. 3. Дифрактограммы кристаллов CaCO<sub>3</sub> в отсутствие сополимера (а) и при его наличии (б).



Изменение форм кристаллов также подтверждено инфракрасными спектрами с Фурье-преобразованием. Как видно из рис. 4, пики при 712 и 876  $\text{см}^{-1}$  отображают характеристику кальцита, а пики при 745 и 1490  $\text{см}^{-1}$  – характеристику фатерита [14].

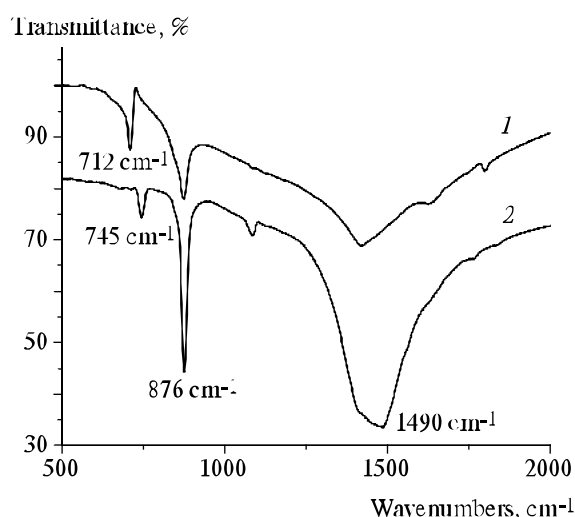


Рис. 4. Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием выделившихся фаз  $\text{CaCO}_3$  в отсутствие сополимера (1) и при его наличии (2).

Известно [15], что кальцит является наиболее стабильным в термодинамическом смысле, а фатерит – наименее стабильной формой среди трех полиморфных форм [14 – 15]  $\text{CaCO}_3$ . Фатерит представляет собой начальную фазу, образованную при пересыщении  $\text{CaCO}_3$ ; кальцит может образовываться в результате трансформации арагонита или фатерита в отсутствие ингибиторов [16, 17]. Хотя кальцит обладает наибольшей термодинамической стабильностью при комнатных условиях, менее стабильные в термодинамическом смысле арагонит и/или фаза фатерита могут быть стабилизированы при определенных температурных условиях, либо при наличии других ионов или ингибиторов [18]. Выделившаяся фаза карбоната кальция, полученная в искусственной охлаждающей воде без сополимера AA-APEL, имеет дифрактограммы (см. рис. 3, а), соответствующие кальциту. На рис. 3, б представлен рентгеновский дифракционный спектр для выделившейся фазы  $\text{CaCO}_3$  при наличии сополимера AA-APEL, в котором присутствуют слабые пики (110), (112), (114), (300) и (118), соответствующие фатериту. Эти результаты указывают на то, что в присутствии AA-APEL выде-

лившаяся фаза карбоната кальция представляет собой смесь кальцита и фатерита. Было установлено, что термодинамически неустойчивый фатерит может быть кинетически стабилизирован в присутствии данного сополимера.

На рис. 5 представлены СЭМ-микрофотографии выделившейся фазы  $\text{CaCO}_3$ , которая образовалась в искусственной охлаждающей воде. Как показано на рис. 5, *а*, в отсутствие сополимера АА-АРЕL форма выделившейся фазы  $\text{CaCO}_3$  в основном представляет собой хорошо упорядоченные ромбические частицы кальцита со средним размером частиц  $\sim 10$  мкм. В присутствии четырех частиц сополимера АА-АРЕL (см. рис. 5, *б*) очевидные изменения могут быть отмечены в распределении, размере и морфологии выделившейся фазы  $\text{CaCO}_3$  (в сравнении с рис. 5, *а*). Выделившаяся фаза  $\text{CaCO}_3$  потеряла острые края, и ее форма деформировалась. Кроме того, размер уменьшился до 1 – 3 мкм и стал меньше, чем для фазы, выделившейся из раствора без ингибитора.

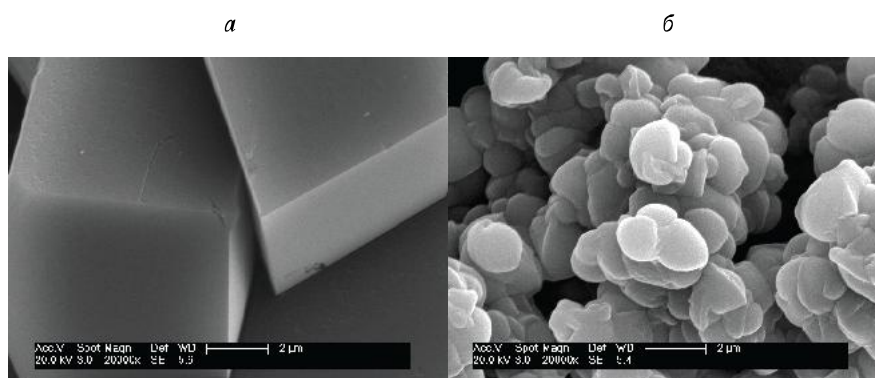


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии выделившихся фаз  $\text{CaCO}_3$  в отсутствие сополимера (*а*) и при его наличии (*б*).

Ромбические частицы кальцита были дополнительно исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Типичный ПЭМ и соответствующая дифрактограмма показаны на рис. 6, *а, в*. Морфология ромбического типа представлена на изображении ПЭМ, и дифрактограмма имеет вид идеального единичного кристалла без намека на расположенные ниже порошковые кольца.

Микрофотография ПЭМ (см. рис. 6, *б*) при наличии сополимера АА-АРЕL свидетельствует об эффективных результатах ингибирования.

ния, которые иллюстрируются образованием "цветочной" структуры. Заслуживает внимания и тот факт, что сферический фатерит и кальцит являются пористыми (см. рис. 6, б). Эти сферы представляют собой агрегации меньших микрокристаллов, при этом и апертура, и диаметр частиц относятся к нанодиапазону (1 – 100 нм). На основании выбранной области электронограмм (см. рис. 6, г), где обнаружены более или менее однородные диффузные кольца, сделан вывод, что кристаллиты ориентированы в частице случайным образом.

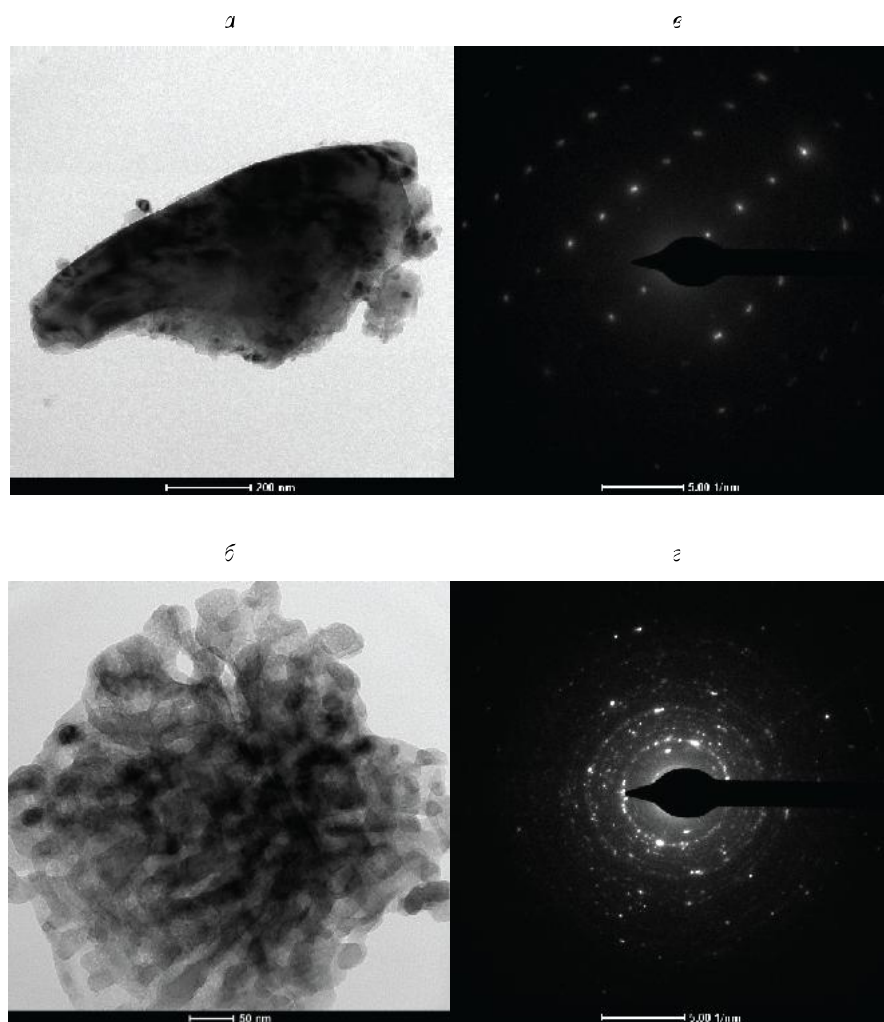


Рис. 6. ПЭМ-микрофотографии в отсутствие сополимера (а), при его наличии (б) и диффрактограмма выделившейся фазы  $\text{CaCO}_3$  в отсутствие сополимера (в) и при его наличии (г).

**Механизм ингибирования карбоната кальция и железа (III).** Карбоксильные сегменты и полиэтиленгликоль (PEG) – важные составляющие матриц сополимера AA-APEL. Функциональные группы данного ингибитора отложений оказывают особое влияние на процесс осаждения отложений [19, 20]. PEG может обнаруживать и связывать или реагировать с положительно заряженными ионами кальция или железа на поверхности неорганических минералов, таких, как карбонат кальция, сульфат кальция и др. Капсулирование или взаимодействие между ионами кальция и PEG приводят к спонтанному образованию комплексных мицелл (микрочисталлов) и ядра в виде PEG – Ca или PEG – Fe. В то же время корона (кольцо) карбоксильных сегментов, совместимых с водой и окружающих ядро, стабильно формируется в направлении водной фазы на границе раздела с ядром [21]. Ядро PEG – Ca или PEG – Fe и оболочка карбоксильной "короны" образуют сверхструктуру ядро-оболочка, где агрегация ядра PEG – Ca или PEG – Fe блокируется за счет стерического и электростатического отталкивания "короны" – COO – [22]. Основным фактором в процессе формирования сверхструктур ядро-оболочка является разделение фаз между "коронай" –COO – и областью ядра PEG – Ca или PEG – Fe, требующее регулярного расположения молекулярных соединений между PEG и сегментами – COO – [23]. Следует отметить, что карбоксильные сегменты, окружающие ядро, могут также взаимодействовать с ионами кальция. Благодаря удлиненной цепи PEG сополимер AA-APEL обладает способностью подавлять осаждение карбоната кальция и сульфата кальция. Характеристики этого сополимера согласуются с результатами исследования ингибиторов для осаждения карбоната и сульфата кальция [24]. Формирование сверхструктур со стабильными наночастицами было предложено в [24, 25].

**Выводы.** Сополимер AA-APEL обладает хорошей способностью ингибировать карбонат кальция (~ 98% при концентрации 8 мг/дм<sup>3</sup>). Кроме того, следует отметить его способность стабилизировать трехвалентное железо в растворе. Светопропускание растворов двухвалентного железа составляет ~ 14% в присутствии указанного сополимера (4 мг/дм<sup>3</sup>). Сополимер AA-APEL, содержащий две функциональные группы –COOH в пределах единицы повтора, показывает заметную эффективность ингибирования, что свидетельствует о важной роли последних. Присутствие дополнительных групп PEG в молекулах

ингибитора улучшает емкость раствора и обеспечивает эффективное ингибирование в воде, обладающей высокой жесткостью.

Сополимер AA-APeL поддерживает основную активность при следующих условиях: рН раствора – 6 – 12, температура – 80 – 95 °С, кальциевая жесткость воды – 300 – 1500 мг/дм<sup>3</sup>, концентрации ионов железа в водных растворах – 0 – 14 мг/дм<sup>3</sup>. Адсорбция сополимера на поверхности кристаллов вызывает деформацию морфологии кристалла. При контроле с помощью AA-APeL может образовываться фатерит, который способен сохранять свою стабильность по сравнению с кристаллами, образованными при его отсутствии.

В доступной литературе мы не обнаружили никаких ссылок на сополимер AA-APeL, который используется в качестве ингибитора отложений карбоната кальция в охлаждающей воде. Можно считать, что этот сополимер представляет собой потенциально новый экологичный препарат для очистки воды, пригодный для систем водяного охлаждения.

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (51077013); специальных фондов для Проектов научных и технических достижений провинции Цзянсу в Китае (BA2011086); Программы подготовки 333 особо одаренных лиц из провинции Цзянсу в Китае (BRA2010033); Научного фонда инновационных исследований для выпускников колледжей в провинции Цзянсу (CXLX-0134); Научно-исследовательского фонда для выпускников Юго-Восточного университета (YVJJ1110).

**Резюме.** Новый подвійний гідрофільний блоксополімер акрилової кислоти і аллил-поліетокси-карбоксилата був спеціально розроблений і синтезований з аллилокси-поліетокси-эфіра. Показано, що блоксополімер має хорошу здатність пригнічувати осадження карбонату кальцію і відміну диспергуючу здатність для стабілізації тривалентного заліза в промислових системах охолодження. Рентгенографічний аналіз показує присутність ряду кристалів фатерита за наявності бесфосфорного і безазотного сополімера; зміна форм кристалів підтверджена також за допомогою інфрачервоних спектрів з Фур'є-перетворенням, скануючій електронній мікроскопії, що просвічує.

*J. Huang, G. Liu, Y. Zhou, Q. Yao, L. Ling, P. Zhang, H. Wang, K. Cao, Y. Liu, W. Wu, W. Sun*

## **SYNTHESIS AND APPLICATION OF AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ANTISCALANT IN INDUSTRIAL COOLING SYSTEMS**

### Summary

A novel double-hydrophilic block copolymer, acrylic acid-allylpolyethoxy carboxylate, was specially designed and synthesized from allyloxy polyethoxy ether. The study shows that acrylic acid-allylpolyethoxy carboxylate has significant ability to inhibit the precipitation of calcium carbonate and excellent dispersing capability to stabilize iron (III) in industrial cooling systems. X-ray diffraction shows that there is a number of vaterite crystals in the presence of the phosphorous free and non-nitrogen copolymer; the change of crystal forms was also confirmed by fourier-transform infrared spectra, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy.

### Список использованной литературы

- [1] *Xyla A.G., Mikroyannidis J., Koutsoukos P.G.* // *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, **153**, P. 537–551.
- [2] *Saleah A.O., Basta A.H.* // *Environmentalist*, 2008, **28**, P. 421–428.
- [3] *Ben Amor, M., Zgolli D., Tlili M.M., Manzola A.S.* // *Desalination*, 2004, **166**, P. 79–84.
- [4] *Kjellin P.* // *Colloids Surfaces, A.*, 2003, **212**, P. 19–26.
- [5] *Kumar T., Vishwanatham S.S., Kundu S.* // *J. Pet. Sci. Technol.*, 2010, **71**, P. 1–7.
- [6] *Zhou X.H., Sun Y.H., Wang, Y.Z.* // *J. Environ. Sci.*, 2011, **23**, P. 159–161.
- [7] *Liu Z.Y., Sun Y.H., Zhou X.H.* // *Ibid*, 2011, **23**, P. 153–155.
- [8] *Suharso B., Syaiful B., Teguh E.* // *Desalination*, 2011, **265**, P. 102–106.
- [9] *Al Nasser W.N., Al-Salhi F.H., Hounslow M.J., Salman, A.D.* // *Chem. Eng. Res. Des.*, 2011, N 89, P. 500–511.
- [10] *Zhang B.R., Zhang Li, Li F.T et al.* // *Corros. Sci.*, 2010, **52**, P. 3883–3890.
- [11] *Du K., Zhou Y.M., Wang Y.Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, P. 1966–1974.
- [12] *Pecheva E., Lilyana P., George A.* // *Langmuir*, 2007, **23**, P. 9386–9392.
- [13] *Amjad Z.* // *Ibid*, 1991, **7**, P. 600–603.

- [14] *Uyama N., Hosoi T., Yamada, Y.* //Macromol., 1998, **31**, N21, P. 7119–7126.
- [15] *Kuriyavar S.I., Vetrivel R., Hegde S.G., Ramaswamy A.V. et al.* // J. Mater Chem., 2000, **10**, P. 1835–1840.
- [16] *Chakraborty D., Agarwal V.K., Bhatia S.K., Bellare J.* // Ind. Eng. Chem. Res., 1994, **33**, P. 2187–2197.
- [17] *Kim D.S., Lee C.K.* //Appl. Surface Sci., 2002, **202**, P. 15–23.
- [18] *Ajikumar P.K., Michellelow B.J., Valiyaveetil S.* //Surface Coat. Technol., 2005, **198**, P. 227–230.
- [19] *Li H., Hsieh M.K., Chien S.H., Monnell J.D. et al.* //Water Res., 2011, **45**, N 2, P. 748–760.
- [20] *Senthilmurugan B., Ghosh B., Sanker S.* //J. Ind. and Eng. Chem., 2011, **17**, N3, P. 415–420.
- [21] *Weiss P., Obadia L., Magne D., Bourges, X. et al.* //Biomaterials, 2003, **24**, N25, P. 4591–4601.
- [22] *Harada A., Kataoka K.* //Macromol., 1998, **31**, N2, P. 288–294.
- [23] *Bouyer F., Gerardin C., Fajula F.* // Colloids and Surfaces, A, 2003, **217**, P. 179–184.
- [24] *Harada A., Kataoka K.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003, **121**, N50, P. 15306–15307.
- [25] *Rudloff J., Colfen, H.* // Langmuir, 2004, **20**, P. 991–996.

Поступила в редакцию 26.03.2012 г.