

УДК 541.13:544.726

UDC 541.13:544.726

02.00.00 Химические науки

Chemistry

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ
РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ДИССОЦИАЦИЮ
ВОДЫ В БИПОЛЯРНОЙ МЕМБРАНЕ****INFLUENCE OF ORGANIC SOLVENTS ON
WATER DISSOCIATION IN BIPOLAR
MEMBRANE**

Шельдешов Николай Викторович
д.х.н., доцент
РИНЦ SPIN-код: 2912-6483

Sheldeshov Nikolay Viktorovich
Dr.Sci.Chem., associate professor
RSCI SPIN-code: 2912-6483

Заболоцкий Виктор Иванович
д.х.н., профессор

Zabolotskii Victor Ivanovich
Dr.Sci.Chem., professor

Акимова Анна Владимировна
аспирант

Akimova Anna Vladimirovna
postgraduate

Ковалев Никита Владимирович
магистрант
*Кубанский государственный университет, Крас-
нодар, Россия 350040 г. Краснодар, ул. Ставро-
польская, 149
sheld_nv@mail.ru*

Kovalev Nikita Vladimirovich
postgraduate
*Kuban State University, Krasnodar, Russia
350040 Krasnodar, Stavropolskaya Str., 149
sheld_nv@mail.ru*

В статье приводятся результаты экспериментального исследования влияния апротонных и протонных растворителей на скорость реакции диссоциации молекул воды в биполярной мембране МБ-1 методом частотного спектра электрохимического импеданса. Обнаружено, что введение в водные растворы органического компонента оказывает существенное влияние на параметры диссоциации воды в биполярной области мембраны. Причинами такого влияния является уменьшение массовой доли воды в растворе и, следовательно, в биполярной области мембраны, которое уже само по себе снижает скорость реакции диссоциации. Другой причиной влияния органического растворителя является влияние его на сетку водородных связей существующих в воде и водных растворах. В зависимости от природы органического растворителя и его концентрации сетка водородных связей может упрочняться, или разрушаться, тем самым облегчая отвод протона, участвующего в реакциях между молекулами воды и каталитическими центрами в катионообменном и анионообменном слое биполярной мембраны, или затрудняя. Это приводит соответственно к ускорению или замедлению скорости диссоциации в биполярной области мембраны, а также изменению констант реакции диссоциации воды. Введение органического растворителя в растворы, с которыми контактирует биполярная мембрана, является удобным методом исследования роли состава раствора на скорость процессов переноса протонов между молекулами воды и каталитическими центрами в мембранах

The article discusses results of experimental research of the influence of aprotic and proton solvents on reaction rate of water molecules dissociation in the bipolar membrane MB-1 by the method of electrochemical impedance frequency spectrum. It was discovered, that addition of organic component in aqueous solutions results in significant influence on the parameters of water dissociation in a bipolar region of the membrane. The reason for this influence is the reduction of the mass fraction of water in solution and, consequently, in a bipolar region of the membrane, which itself reduces the rate of the dissociation reaction. Another reason for the influence of the organic solvent is its effect on the network of hydrogen bonds existing in water and aqueous solutions. Depending on the nature of organic solvent and its concentration, the network of hydrogen bonds may be strengthened, or destroyed, thus facilitating removal of the proton involved in the reactions between water molecules and catalytic centers in cation-exchange and anion-exchange layer of bipolar membrane, or retarding removal of proton. This leads respectively to speed up or slow down the rate of dissociation in the bipolar region of the membrane, as well as changing the constants of the dissociation reaction of water. Introduction of organic solvent in solutions, which are in the contact with bipolar membrane, is a convenient method of investigating the role of solution composition on the rate of proton transfer between water molecules and catalytic centers in the membranes

Ключевые слова: БИПОЛЯРНАЯ МЕМБРАНА,
ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ,

Keywords: BIPOLAR MEMBRANE, ORGANIC
SOLVENT, DISSOCIATION,

ДИССОЦИАЦИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ
ИМПЕДАНС, КОНСТАНТА СКОРОСТИELECTROCHEMICAL IMPEDANCE, RATE
CONSTANT

Введение

Биполярные гетерогенные мембраны (БПМ) — бислойные композиты, которые состоят из катионообменного и анионообменного слоёв. На границе этих слоёв возникает область пространственного заряда, в которой при прохождении электрического тока протекает реакция диссоциации молекул воды с образованием ионов водорода и гидроксила. На использовании этой реакции основаны многочисленные применения биполярных мембран: получение неорганических и органических кислот, оснований и щелочей из солей, коррекция рН водных растворов, получение деионизованной воды, удаление углекислого газа из воздуха.

Изменение скорости диссоциации молекулы воды в мембранных системах, включающих как в монополярные, так и в биполярные мембраны, по сравнению со скоростью диссоциации молекулы воды в водных растворах исследовалось многими авторами [1-10]. При этом изучалось влияние на диссоциацию как ионогенных групп мембран [1-7], так и каталитических добавок органической и неорганической природы, введённых в биполярную область мембраны [7-10].

Несмотря на то, что исследование влияния органических растворителей на характеристики биполярных мембран началось давно [11-12], только в последнее время интерес к таким системам возрос в связи с возможностями электромембранного синтеза органических соединений [13, 14], а также электромембранной переработкой технологических растворов с целью извлечения из них ценных органических и неорганических компонентов [15-16]. В то же время процессы переноса через ионообменные мембраны в таких системах, в частности диссоциация молекул воды в биполярных мембранах, практически не исследована. Лишь некоторыми авторами исследовались электрохимические характеристики биполярных мем-

бран в алифатических спиртах и влияние длины углеводородного радикала спирта на напряжение на мембране [13, 14].

Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния водных растворов, содержащих апротонные и протонные органические растворители, на диссоциацию молекул воды в области пространственного заряда биполярной мембраны.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана промышленная биполярная мембрана МБ-1, производства ОАО «Щекиноазот». Характеристики мембраны МБ-1 в данной работе исследовались в системе 0,05 М водный раствор серной кислоты — 0,1 М водный раствор гидроксида натрия, а также в системах, содержащих кроме кислоты и щелочи ацетон, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, пропанол-2, этиленгликоль, глицерин с содержанием органического компонента 10 – 50 % масс.

Для измерения частотного спектра электрохимического импеданса образцов использовался виртуальный измеритель-анализатор импеданса, сопряженный с компьютером. Измерения действительной и мнимой части импеданса проводились в диапазоне частот переменного тока 1 Гц – 1 МГц на фиксированных частотах, распределенных равномерно в логарифмическом масштабе. Амплитуда измерительного переменного тока на электрохимической ячейке составляла 200 мВ, а на исследуемой мембране — 50 мВ. Относительная погрешность измерения модуля импеданса составляла не более 3%. Частотные спектры импеданса биполярной мембраны измерялись при температуре 25°C в проточной электрохимической ячейке. Растворы располагались таким образом, чтобы со стороны катионообменного слоя исследуемой биполярной мембраны находился раствор кислоты, а со стороны анионообменного слоя — раствор щёлочи.

Частотный спектр позволяет рассчитать сопротивление биполярной области, а по её зависимости от величины электрического тока – перенапряжение η_b биполярной области мембраны по уравнению

$$\eta_b = \int_0^{I^*} R_b dI \quad (1)$$

Далее строились парциальные по перенапряжению вольт-амперные характеристики биполярной области в координатах «сила (или плотность) электрического тока» от «перенапряжения биполярной области».

Основными характеристиками диссоциации молекул воды в биполярной мембране являются сумма констант скоростей лимитирующих стадий диссоциации $k_{20} + k_{40}$ и параметр β . Эти параметры входят в уравнение математической модели гетеролитической диссоциации воды на активных центрах, предложенной в работе [17]

$$i_{H^+, OH^-} = k_{\Sigma} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\beta} [\exp(\beta E_m(\eta_b)) - \exp(\beta E_m(0))] \quad (2)$$

Суммарную константу k_{Σ} и параметр β рассчитывали нелинейным методом наименьших квадратов, аппроксимируя вольт-амперную характеристику биполярной области. Сумму констант скоростей лимитирующих стадий диссоциации $k_{20} + k_{40}$ рассчитывали по уравнению

$$k_{20+40} = \frac{k_{\Sigma}}{C(H_2O)} \quad (3)$$

Результаты и их обсуждение

Сравнение частотных спектров электрохимического импеданса биполярной мембраны МБ-1 в водных растворах и водно-органических растворах (рисунки 1, 2) показывает, что присутствие органического растворителя по-разному влияет на частотный спектр импеданса. Так, введение 10% масс. диметилсульфоксида или ацетона в водные растворы серной кислоты и гидроксида натрия снижает сопротивление биполярной области

и одновременно сдвигает его в область больших значений токов (рисунок 1). Введение 50% масс. диметилсульфоксида или ацетона в водный раствор серной кислоты и гидроксида натрия наоборот увеличивает сопротивление биполярной области (рисунок 2).

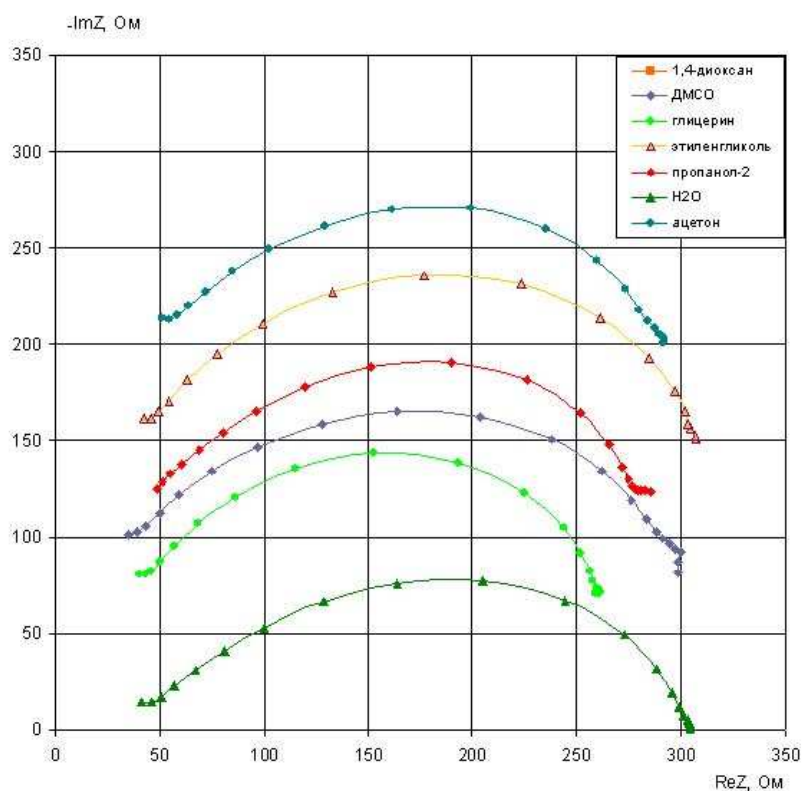


Рисунок 1 – Частотные спектры импеданса при плотности тока $2,2 \text{ mA/cm}^2$ в водно-органических растворах с массовой долей органического компонента 10 %

В области больших токов введение диметилсульфоксида или ацетона в растворы при всех концентрациях увеличивает сопротивление биполярной области, в которой локализован реакционный слой, где протекает реакция диссоциации молекул воды.

В отличие от ДМСО и ацетона введение диоксана, пропанола-2, этиленгликоля и глицерина в раствор, начиная с малых концентраций только увеличивает сопротивление биполярной области (рисунки 1, 2). Возрастающее сопротивление биполярной области при добавлении диоксана связано

с внедрением молекул диоксана в пустоты структуры воды [18]. Благодаря высокой лабильности Н-связи внедрение не вызывает заметного нарушения исходной структуры воды в области, непосредственно не окружающей молекулу растворенного вещества.

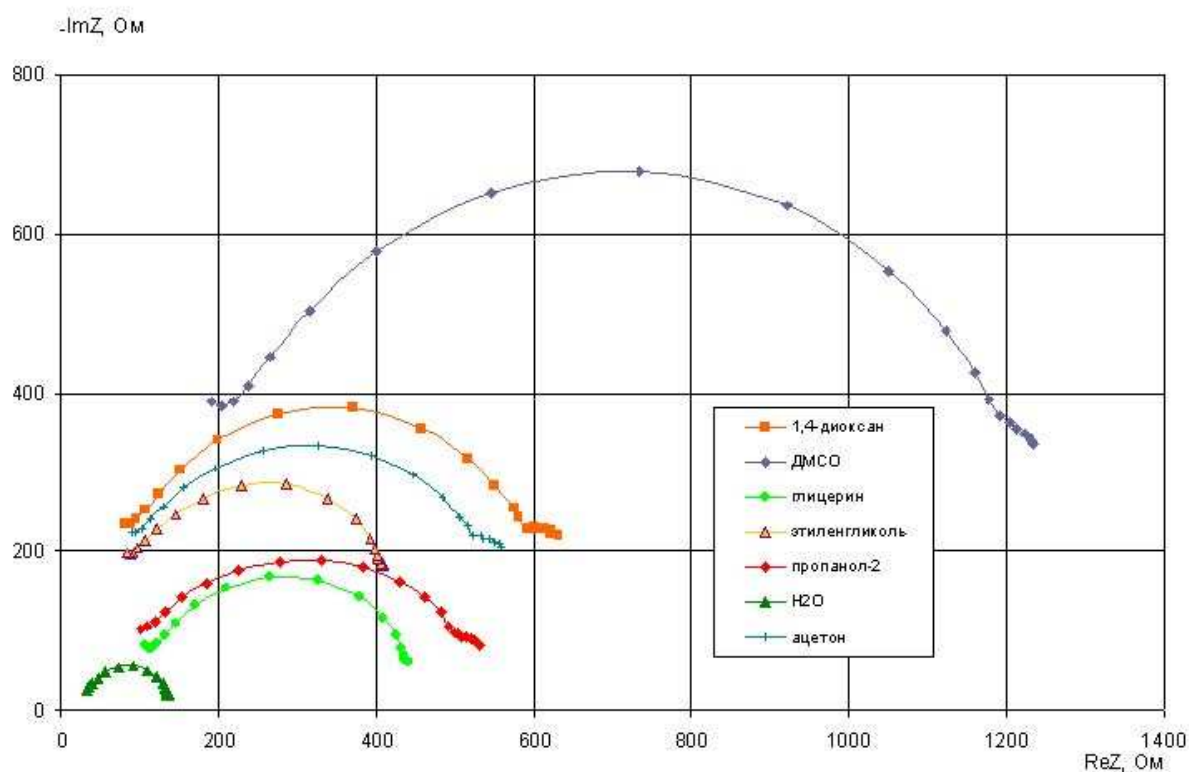


Рисунок 2 – Частотные спектры импеданса при плотности тока $2,2 \text{ mA/cm}^2$ в водно-органических растворах с массовой долей органического вещества 50 %

В случае протонных растворителей при введении пропанола-2 происходит изменение структуры воды и нарушение системы водородных связей, при этом прототропная проводимость нарушается по сравнению с проводимостью в чистой воде. При добавлении глицерина и этиленгликоля ещё одной причиной увеличения сопротивления биполярной области является более высокая вязкость по сравнению с водой, которая уменьшает по-

движность протона. С другой стороны наличие двух и трех гидроксильных групп в их молекулах несколько облегчает прототропную проводимость через цепочки, в которые встроены молекулы спиртов [19]. Преобладающая роль гидрофобных эффектов в области малых концентраций диоксана подтверждается целым рядом исследований [20-21].

Снижение сопротивления биполярной области при добавлении малых количеств диметилсульфоксида и ацетона, можно объяснить стабилизацией сетки водородных связей воды и как следствие, возрастанием прототропной проводимости. При возрастании массовой доли до 50% масс. этих апротонных растворителей начинается разрушение водородных связей между молекулами воды и образуются связи вода – растворитель, что приводит к уменьшению прототропной проводимости и увеличению сопротивления биполярной области исследуемой мембраны.

Эти же результаты подтверждаются и парциальными вольт-амперными характеристиками биполярных мембран (рисунки 3, 4). Видно, что при повышении массовой доли органических соединений до 10-50% перенапряжение биполярной области возрастает, что также связано с уменьшением концентрации молекул воды в водно-органических растворах по сравнению с водными растворами, а также со снижением прототропной проводимости в таких растворах.

В то же время анализ рассчитанных по уравнению (3) параметров реакции диссоциации $k_{20}+k_{40}$ и β показывает (рисунок 5), что органические растворители могут как увеличивать сумму констант скоростей $k_{20}+k_{40}$ лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды (пропанол-2, ацетон, область малых 0–15% масс. концентраций ДМСО и диоксана, область малых 0–10% масс. концентраций этиленгликоля и глицерина), так и уменьшать их (область больших 15–50% масс. концентраций ДМСО и диоксана, область больших 15–50% масс. концентраций этиленгликоля и глицерина). В случае ацетона и в особенности пропанола-2 с увеличением

его содержания в растворе сумма констант скоростей $k_{20}+k_{40}$ лимитирующих стадий только увеличивается. Не исключено, что максимум на этой зависимости лежит в области более концентрированных растворов (50–100% масс.).

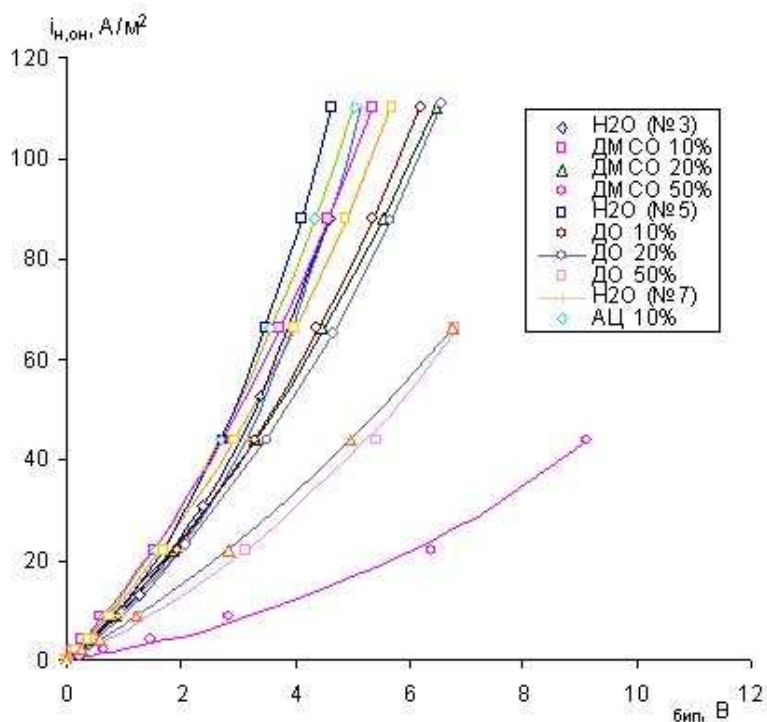


Рисунок 3 – Парциальные вольтамперные характеристики по перенапряжению биполярной области мембраны МБ-1 в растворах с содержанием ацетона, диметилсульфоксида и 1,4-диоксана 10, 20, 50% масс.

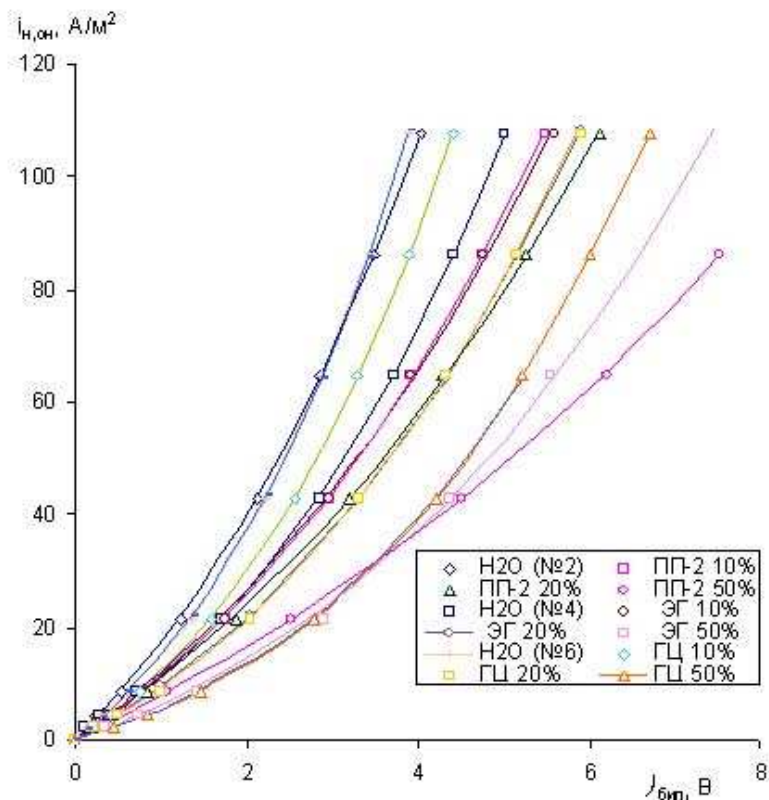


Рисунок 4 – Парциальные вольтамперные характеристики по перенапряжению биполярной области мембраны МБ-1 в растворах с содержанием пропанола-2, этиленгликоля и глицерина 10, 20, 50% масс.

Введение апротонного и протонного органического растворителя в раствор изменяет и параметр β (рисунок 6), который всегда уменьшается (1,7–3,7) по сравнению с водными растворами (3,7–4,1). Этот параметр имеет смысл характерной длины, на которой создается разность электрических потенциалов в 1 В в реакционном комплексе каталитический центр — молекула воды, на котором протекает диссоциация молекул воды.

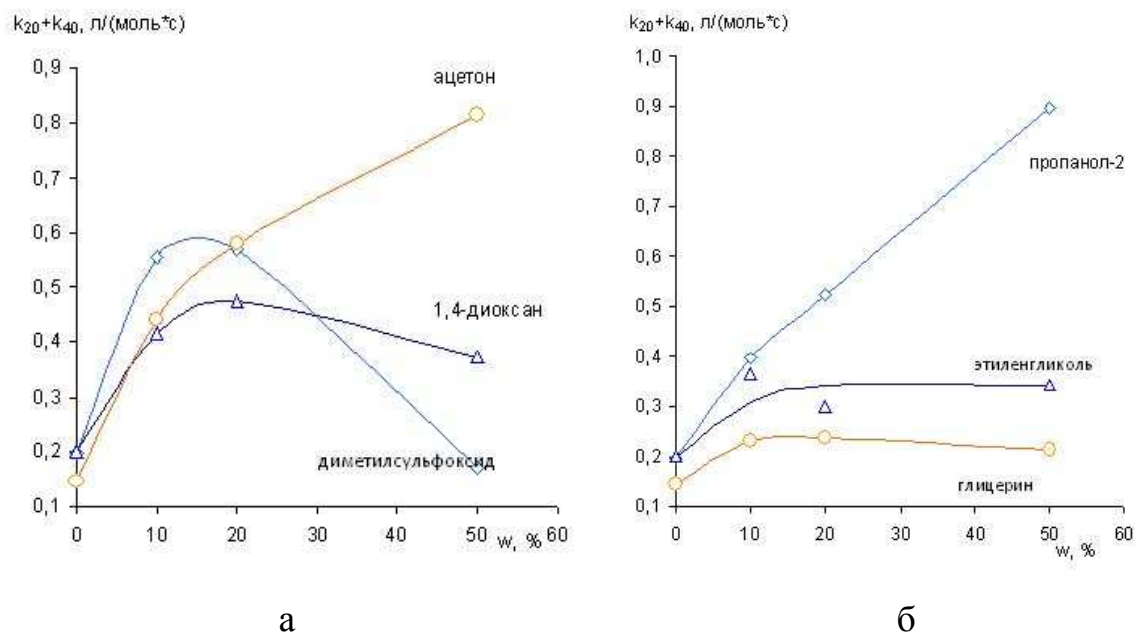


Рисунок 5 – Зависимость суммы констант диссоциации лимитирующих стадий реакции диссоциации воды в мембране МБ-1 от массовой доли апротонного (а) и протонного (б) органического компонента в растворе

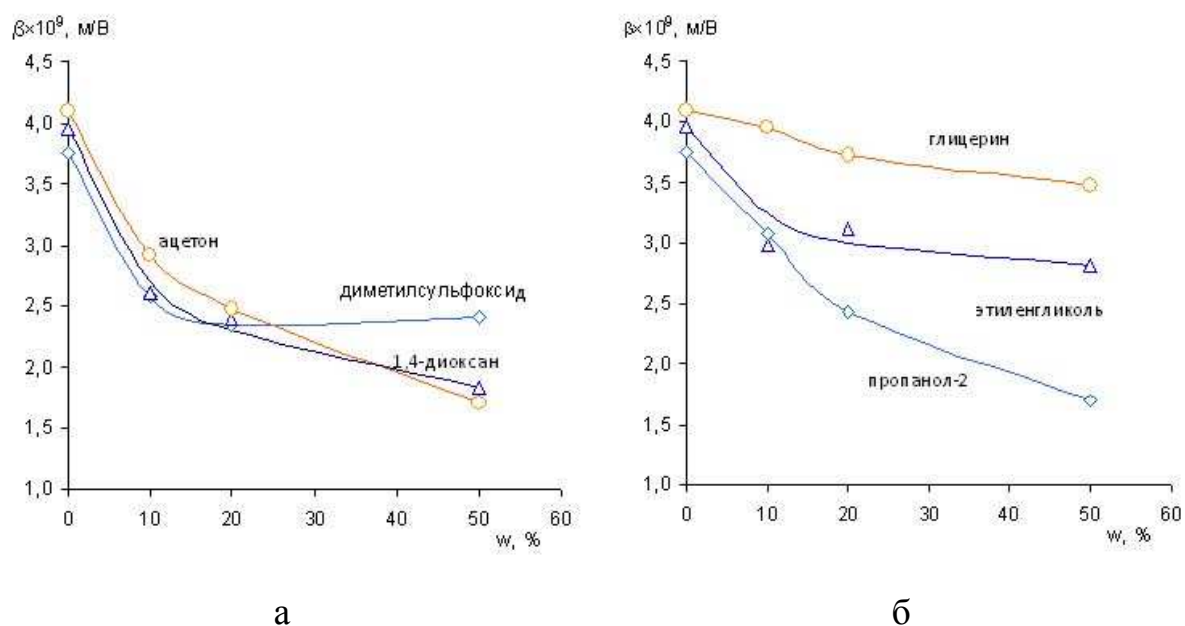


Рисунок 6 – Зависимость параметра диссоциации β для лимитирующих стадий реакции диссоциации воды в мембране МБ-1 от массовой доли апротонного (а) и протонного (б) органического компонента в растворе

Этот параметр в исследованной области концентраций апротонных и протонных органических растворителей в целом во всех случаях уменьшается с возрастанием содержания органического растворителя (рисунок б). Это означает, что чем выше концентрация органического компонента в растворе, тем требуется большая напряженность электрического поля в области пространственного заряда для увеличения константы скорости диссоциации молекул воды в одно и то же число раз.

Выводы

Таким образом, обнаружено, что введение в водные растворы органического компонента оказывает существенное влияние на параметры диссоциации воды в биполярной области мембраны. Причинами такого влияния является уменьшение массовой доли воды в растворе и, следовательно, в биполярной области мембраны, которое уже само по себе снижает скорость реакции диссоциации. Другой причиной влияния органического растворителя является влияние его на сетку водородных связей существующих в воде и водных растворах. В зависимости от природы органического растворителя и его концентрации сетка водородных связей может упрочняться, или разрушаться, тем самым облегчая отвод протона, участвующего в реакциях между молекулами воды и каталитическими центрами в катионообменном и анионообменном слое биполярной мембраны, или затрудняя. Это приводит соответственно к ускорению или замедлению скорости диссоциации в биполярной области мембраны, а также изменению констант реакции диссоциации воды. Введение органического растворителя в растворы, с которыми контактирует биполярная мембрана, является удобным методом исследования роли состава раствора на скорость процессов переноса протонов между молекулами воды и каталитическими центрами в мембранах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-08-00897

Литература

1. Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран / В.П. Гребень, Н.Я. Пивоваров, Н.Я. Коварский и др. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 10. С. 2641–2645.
2. Simons R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water. / R. Simons // Nature. 1979. Vol. 280. P. 824–826.
3. Тимашев С.Ф. О механизме электролитического разложения молекул воды в биполярных мембранах / С.Ф. Тимашев, Е.В. Кирганова // Электрохимия. 1981. Т. 17. С.440–443.
4. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // Electrochim. Acta. 1984. Т. 29. С. 151–158.
5. Тимашев С.Ф. О роли температурных и энтропийных факторов в кинетике мембранных процессов // Докл. АН СССР. 1985. С. 1419–1423.
6. Заболоцкий В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин // Успехи химии. 1988 Т. LVII, Вып. 8. С. 1403–1408.
7. Шельдешов Н.В., Крупенко О.Н., Шадрин М.В., Заболоцкий В.И. Влияние структуры и природы монополярных слоев на электрохимические характеристики гетерогенных биполярных мембран // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 8. С. 991–995.
8. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol / M.-S. Kang, Y.-J. Choi, H.-J. Lee et al. // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 273. P. 523–532.
9. Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltorn® H30 / Y. Xue, N. Wang, C. Huang et al. // J. Membr. Sci. 2009. Vol. 344. P. 129–135.
10. Влияние гидроксидов d-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах / С.С. Мельников, О.В. Шаповалова, Н.В. Шельдешов и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 2. С. 149–156.
11. Маслов В.Н. Влияние неводных растворителей на вольтамперную характеристику мембранного нелинейного элемента / В.Н. Маслов, Ю.А. Зотов, А.И. Чернова, И.А. Мельчук, М.И. Нуралова // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183, № 6. С. 1371–1374.
12. Лиходед В.Н. Влияние природы растворителя на рекомбинационные характеристики $[H^+]$ – $[OH^-]$ контакта ионитных мембран / В.Н. Лиходед, В.Н. Маслов, Ю.А. Зотов, А.А. Жердев // Уч. записки МИТХТ. 1970. Т. 1, № 1. С. 27–33.
13. Qiuhua Li, Chuanhui Huang, Tongwen Xu. Ethanol splitting in bipolar membranes: Evidence from NMR analysis// J. Membr. Sci., 2008. Vol. 325. P. 20–22.
14. Qiuhua Li, Chuanhui Huang, Tongwen Xu. Bipolar membrane electro dialysis in an organic medium: Production of methyl methoxyacetate // J. Membr. Sci. 2009. Vol. 339. P. 28–32.
15. Бессмертная О.Н. Влияние водно-органического раствора на электрохимические характеристики биполярных, катионо- и анионообменных мембран / О.Н. Бессмертная, Н.В. Шельдешов // Известия Кубанского государственного университета. Естественные науки. 2012. Вып. 1. С. 44–50.
16. Заболоцкий В.И. Влияние состава технологического раствора, образующегося при производстве параарамидных волокон, на процесс получения щёлочи электродиализом с биполярными мембранами / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, О.Н. Бессмертная, С.С. Мельников, В.Ю. Лакунин, В.В. Ведёхин, Г.Б. Склорова, Л.В. Ткачёва // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2013. Вып. 1. С. 112–116.

17. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // *Электрохимия*. 1999. Т. 35. № 8. С. 982–990.
18. Тагер А.А. Объемы смешения жидкостей и их значение для современной теории растворов. / А.А. Тагер, Л.В. Адамова // *Успехи химии*. 1980. Т. XLIX, Вып. 4. С. 617–636.
19. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 594 с.
20. Oakenfuil B.D. Hydrophobic Interaction in Aqueous Organic Mixed Solvents. / B.D. Oakenfuil, D.E. Fenwick // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979. Vol. 75, N 3. P. 636–645.
21. Горбунов Б.З. Исследование структуры воды методом инфракрасной спектроскопии / Б.З. Горбунов, Ю.И. Наберухин // *Ж. структ. хим.* 1972. Т. 13, № 1. С. 2–31.

References

1. Vlijanie prirody ionita na fiziko-himicheskie svojstva bipoljarnyh ionoobmennyh membran / V.P. Greben', N.Ja. Pivovarov, N.Ja. Kovarskij i dr. // *Zhurn. fiz. himii*. 1978. Т. 52. № 10. S. 2641–2645.
2. Simons R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water. / R. Simons // *Nature*. 1979. Vol. 280. P. 824–826.
3. Timashev S.F. O mehanizme jelektroliticheskogo razlozhenija molekul vody v bipoljarnyh membranah / S.F Timashev, E.V. Kirganova // *Jelektrohimija*. 1981. Т. 17. S.440–443.
4. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochim. Acta*. 1984. Т. 29. С. 151–158.
5. Timashev S.F. O roli temperaturnyh i jentropijnyh faktorov v kinetike membrannyh processov // *Dokl. AN SSSR*. 1985. S. 1419–1423.
6. Zablockij V.I. Dissociacija molekul vody v sistemah s ionoobmennymi membranami / V.I. Zablockij, N.V. Shel'deshov, N.P. Gnusin // *Uspehi himii*. 1988 Т. LVII, Vyp. 8. S. 1403–1408.
7. Shel'deshov N.V., Krupenko O.N., Shadrina M.V., Zablockij V.I. Vlijanie struktury i prirody monopoljarnyh sloev na jelektrohimicheskie harakteristiki geterogennyh bipoljarnyh membran // *Jelektrohimija*. 2002. Т. 38, № 8. S. 991–995.
8. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol / M.-S. Kang, Y.-J. Choi, H.-J. Lee et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 273. P. 523–532.
9. Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltorn® H30 / Y. Xue, N. Wang, C. Huang et al. // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 344. P. 129–135.
10. Vlijanie gidroksidov d-metallov na dissociaciju vody v bipoljarnyh membranah / S.S. Mel'nikov, O.V. Shapovalova, N.V. Shel'deshov i dr. // *Membrany i membrannye tehnologii*. 2011. Т. 1. № 2. S. 149–156.
11. Maslov V.N. Vlijanie nevodnyh rastvoritelej na vol'tampernuju harakteristiku membranogo nelinejnogo jelementa / V.N. Maslov, Ju.A. Zotov, A.I. Chernova, I.A. Mel'chuk, M.I. Nuralova // *Dokl. AN SSSR*. 1968. Т. 183, № 6. S. 1371–1374.
12. Lihoded V.N. Vlijanie prirody rastvoritelja na rekombinacionnye harakteristiki [H⁺] – [OH⁻] kontakta ionitnyh membran / V.N. Lihoded, V.N. Maslov, Ju.A. Zotov, A.A. Zherdev // *Uch. zapiski MITHT*. 1970. Т. 1, № 1. S. 27–33.
13. Qiuhua Li, Chuanhui Huang, Tongwen Xu. Ethanol splitting in bipolar membranes: Evidence from NMR analysis// *J. Membr. Sci.*, 2008. Vol. 325. P. 20–22.

14. Qiuhua Li, Chuanhui Huang, Tongwen Xu. Bipolar membrane electro dialysis in an organic medium: Production of methyl methoxyacetate // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 339. P. 28–32.
15. Bessmertnaja O.N. Vlijanie vodno-organicheskogo rastvora na jelektrohimiicheskie harakteristiki bipoljarnyh, kationo- i anionoobmennyh membran / O.N. Bessmertnaja, N.V. Shel'deshov // *Izvestija Kubanskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki.* 2012. Vyp. 1. S. 44–50.
16. Zabolockij V.I. Vlijanie sostava tehnologicheskogo rastvora, obrazujushhegosja pri proizvodstve paraaramidnyh volokon, na process poluchenija shhjolochnykh jelektrodializom s bipoljarnymi membranami / V.I. Zabolockij, N.V. Shel'deshov, O.N. Bessmertnaja, S.S. Mel'nikov, V.Ju. Lakunin, V.V. Vedjohin, G.B. Skljarova, L.V. Tkachjova // *Izvestija vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tehnicheskie nauki.* 2013. Vyp. 1. S. 112–116.
17. Umnov V.V., Shel'deshov N.V., Zabolotskij V.I. Vol't-ampernaia harakteristika oblasti prostranstvennogo zariada bipoliarnoi membrany // *Elektrohimiia.* 1999. T. 35. № 8. S. 982–990.
18. Tager A.A. Ob#emy smeshenija zhidkostej i ih znachenie dlja sovremennoj teorii rastvorov. / A.A. Tager, L.V. Adamova // *Uspehi himii.* 1980. T. XLIX, Vyp. 4. S. 617–636.
19. Jerdei-Gruz T. Javlenija perenosy v vodnyh rastvorah. M.: Mir, 1976. 594 s.
20. Oakenfuil B.D. Hydrophobic Interaction in Aqueous Organic Mixed Solvents. / B.D. Oakenfuil, D.E. Fenwick // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979. Vol. 75, N 3. P. 636–645.
21. Gorbunov B.Z. Issledovanie struktury vody metodom infrakrasnoj spektroskopii / B.Z. Gorbunov, Ju.I. Naberuhin // *Zh. strukt. him.* 1972. T. 13, № 1. S. 2–31.