

В.В. Туров, К.А. Филатова, Т.В. Крупская

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ВЛИЯНИЯ НА НЕЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПО ДАННЫМ ^1H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: krupska@ukr.net

Полимолекулярная кислота относится к биоразлагаемым материалам, для которых оптимальным условием биодegradации является разложение материала на воду и углекислый газ. Поскольку первоначальной стадией биодegradации является насыщение полимера водой, значительный интерес представляет изучение процесса водопоглощения ПМК и влияния на него присутствия ограниченного количества веществ, способных поглощаться полимером. Методом низкотемпературной ^1H ЯМР спектроскопии изучено состояние воды в полимолекулярной кислоте и влияния на него присутствия дейтерохлороформа и смеси 6:1 CDCl_3 с трифторуксусной кислотой. Показано, что образцы полимолекулярной кислоты способны поглощать не более 1 % воды в течение первого часа и 10 масс. % в течение последующих семи дней насыщения водой. При выдерживании образца полимолекулярной кислоты в водной среде в течение недели, вид спектров изменяется, что свидетельствует об изменениях, проходящих в полимерной матрице. На основании изменений в спектрах поглощенной воды можно заключить, что первоначально вода поглощается в виде полиассоциатов, имеющих химический сдвиг в области $\delta_{\text{H}} = 5$ м.д., а со временем, благодаря процессу диффузии, – локализуется вблизи электронодонорных центров полимера (карбонильных и эфирных групп), с которыми образует водородносвязанные комплексы. Для этих комплексов характерны меньшие значения химического сдвига. При введении в систему трифторуксусной кислоты происходит формирование в полимерной матрице системы кластеров вода-кислота с разным содержанием кислоты. Спектрально это проявляется в появлении нескольких сигналов в области $\delta_{\text{H}} = 6-9$ м.д., различающихся по величине химического сдвига. Большим значениям химического сдвига отвечают кластеры с большей концентрацией кислоты.

Ключевые слова: полимолекулярная кислота, низкотемпературная ^1H ЯМР-спектроскопия, кластеры воды, незамерзающая вода

ВВЕДЕНИЕ

Полимолекулярная кислота (ПМК) [1], которая является продуктом поликонденсации L-лактида, относится к термопластичным, биологически инертным, биодegradируемым полимерам [2] и находит широкое применение в разных отраслях промышленности в качестве саморазрушаемого упаковочного материала [3–5], полимера для 3D-принтеров [6], а также antimicrobial пленок, которые могут наноситься непосредственно на продукты питания [7]. Полимер, как правило, считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в шесть месяцев. Оптимальным условием биодegradации является разложение материала на воду и углекислый газ. Этот процесс может осуществляться под действием воды и микроорганизмов. Для

ускорения биодegradации в полимер могут включаться дополнительные вещества, облегчающие проникновение воды, увеличивающие поглощение ультрафиолетового света и повышающие адгезию некоторых типов микроорганизмов и грибов.

Поскольку первоначальной стадией биодegradации является насыщение полимера водой, значительный интерес представляет изучение процесса водопоглощения ПМК и влияния на него присутствия ограниченного количества веществ, способных поглощаться полимером. Эффективным методом изучения водопоглощения является метод низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии [8]. С его помощью, по изменению температуры плавления поглощенной полимером воды, может быть рассчитана свободная энергия ее связывания с полимерной матрицей, на

основании величины химического сдвига сделан вывод об участии молекул воды в формировании водородных связей с активными центрами полимера и с другими молекулами воды [9], а с использованием метода криопорометрии [10–11] – рассчитан размер водных полиассоциатов (кластеров или доменов) формирующихся внутри полимерной матрицы в процессе ее гидратации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали аморфную полимолочную кислоту PLA-4060D INGEO с молекулярной массой ПМК 12000. Перед ЯМР-измерениями пленку ПМК, толщиной 0.1–0.2 мм разрезали на полоски шириной 0.2–0.3 мм и длиной 3–4 см, что соответствовало длине рабочей части ампулы ЯМР. Уравновешивание образца водой проводили непосредственно в ампуле ЯМР. Для этого к навеске пленки ПМК добавляли равное количество дистиллированной воды. После замораживания образца объемная часть воды (не связанной с полимером) замерзала и не регистрировалась в спектрах высокого разрешения. Наблюдалась только та часть воды, температура замерзания которой понижалась адсорбционными взаимодействиями с полимером.

¹H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian «Mecury») с рабочей частотой 400 МГц. Использовали восемь 60° зондирующих импульсов, длительностью 1 мкс при ширине полосы 20 кГц. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ±1 град. Интенсивности сигналов определялись путем измерения площади пиков с использованием процедуры разложения сигнала на его составляющие в предположении гауссовой формы сигнала и оптимизации нулевой линии и фазы с точностью, которая для хорошо разрешенных сигналов была не ниже 5%, а для перекрывающихся сигналов ±10%. Для предотвращения переохлаждения воды в исследуемых объектах, измерения концентрации незамерзающей воды проводили при нагревании образцов,

предварительно охлажденных до 210 К. Температурные зависимости интенсивности сигналов ЯМР проводили в автоматизированном цикле, когда время выдерживания образца при постоянной температуре составляло 9 мин, а время измерения – 1 мин.

В качестве основного параметра, определяющего структуру сетки водородных связей воды, использовалась величина химического сдвига протонов (δ_H). Предполагалось, что вода, в которой каждая молекула участвует в формировании четырех водородных связей (двух за счет протонов и двух за счет неподеленных электронных пар атомов кислорода), имеет химический сдвиг $\delta_H = 7$ м.д. (реализуется для гексагонального льда), а слабоассоциированная вода (не участвующая в формировании водородных связей в качестве протонодонора) – химический сдвиг $\delta_H = 1–1.5$ м.д. [8, 9]. Для определения геометрических размеров кластеров адсорбированной воды использовалось уравнение Гиббса-Томсона, связывающее радиус сферического либо цилиндрического водного кластера или домена (R) с величиной депрессии температуры замерзания [10, 11]:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (1)$$

где $T_m(R)$ – температура плавления льда, локализованного в порах радиуса R , $T_{m,\infty}$ – температура плавления объемного льда, ρ – плотность твердой фазы, σ_{sl} – энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью и ΔH_f – объемная энтальпия плавления. Коэффициент 2 отвечает параметру формы. Он может отличаться для пор разной геометрии. Для практического использования ур. (1) можно применять в виде $\Delta T_m = (k/R)$, в котором константа k для многих гетерогенных систем, содержащих воду, близка к 50 град·нм [11]. Методика проведения ЯМР-измерений и способов определения радиусов кластеров межфазной воды подробно описана в [10, 11]. При этом кластерами можно считать полиассоциаты, радиус которых $R < 2$ нм, а полиассоциаты большего размера – доменами или нанокляпями, поскольку они содержат несколько тысяч молекул воды [8].

Процессу заморзания (таяния) связанной воды соответствуют изменения свободной энергии Гиббса, обусловленные эффектами ограниченного пространства и природой поверхности раздела фаз. Отличия от процесса в объеме тем меньше, чем дальше от поверхности находится слой воды. При $T = 273$ К замораживает вода, свойства которой соответствуют объемной воде, а по мере понижения температуры (без учета эффекта переохлаждения) замораживают слои воды, расположенные ближе к поверхности. Для изменения свободной энергии связанной воды (льда) справедливо соотношение:

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

где численный коэффициент представляет собой параметр, связанный с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [12]. Определяя по величине интенсивности сигнала температурную зависимость концентрации незамерзающей воды $C_{ин}(T)$, в соответствии с

методикой, подробно описанной в работе [8], могут быть рассчитаны количество сильно- и слабосвязанной воды и термодинамические характеристики этих слоев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Снятые при разных температурах ^1H ЯМР спектры воды, после насыщения ПМК водой в течение часа, приведены на рис. 1 а. При $T = 285$ К вода в спектрах наблюдается в виде нескольких сигналов, различающихся по интенсивности и величине химического сдвига. Основной сигнал имеет химический сдвиг $\delta_{\text{H}} = 4.7$ м.д., близкий к значению химического сдвига жидкой воды. Кроме него в спектрах регистрируются сигналы воды с химическими сдвигами $\delta_{\text{H}} = 5, 5.8$ и 6.2 м.д. Вероятно, это вода, взаимодействующая с электронодонорными центрами (карбонильными и эфирными группами), локализованными в приповерхностном слое полимера.

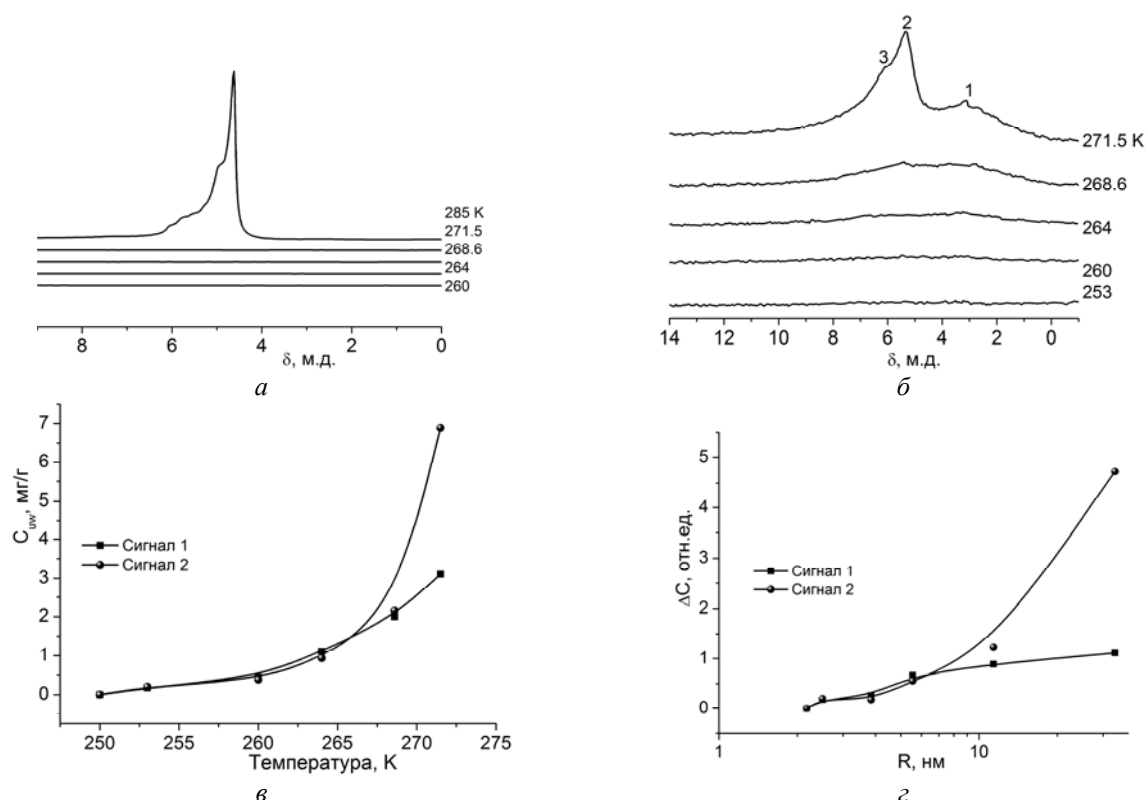


Рис. 1. Снятые при разных температурах ^1H ЯМР спектры воды (а, б); зависимость концентрации незамерзающей воды от температуры (в) и распределение по радиусам кластеров (доменов) незамерзающей воды (г) в образце ПМК, насыщавшейся водой в течение 1 ч

С понижением температуры интенсивность сигнала воды резко уменьшается ввиду замерзания той ее части, свойства которой близки к свойствам объемной воды, так что при $T = 271.5$ К все сигналы воды перестают регистрироваться в спектрах. Повышение примерно на порядок чувствительности спектрометра (за счет роста коэффициента усиления приемника сигнала) позволяет наблюдать слабые сигналы незамерзающей воды при $T < 271.5$ К (рис. 1 а, б). Фиксируются сигналы 1, 2 и 3 с химическими сдвигами $\delta_H = 3.5, 5.2$ и 6.2 м.д. По-видимому, это вода, растворенная в полимерной матрице. Общее содержание воды, поглощенной полимером, составляет около 10 мг/г (около 1 масс. %). По изменению интенсивности сигнала незамерзающей воды, в соответствии с формулами (1) и (2), могут быть рассчитаны температурные зависимости

концентрации незамерзающей воды (рис. 2 в) и распределения по радиусам кластеров (доменов) незамерзающей воды (рис. 1 з).

Химический сдвиг сигнала 2 соответствует воде, строение сетки водородной связи в которой практически такое же, как в жидкой воде (2.5–3 водородных связи, приходящихся на каждую молекулу воды). Для сигнала 1 это количество существенно меньше (около 2 связей на каждую молекулу воды). Вода входит в состав полиассоциатов (кластеров и доменов), радиус которых находится в диапазоне 2–30 нм. Сигнал 3 имеет малую интенсивность и он регистрируется на фоне сигнала 2 только при $T = 271.5$ К. Отсюда можно сделать вывод, что в полимере ПМК энергетически выгодно формирование достаточно крупных полиассоциатов, а не отдельных молекул воды.

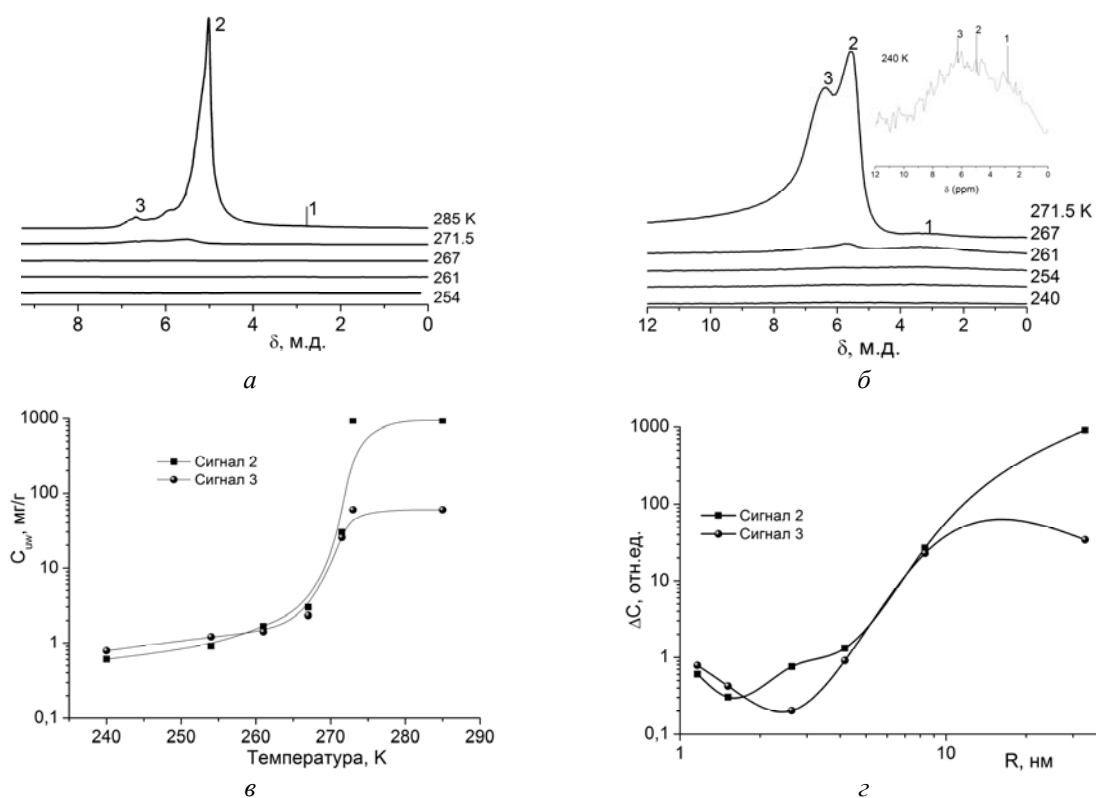


Рис. 2. Снятые при разных температурах ^1H ЯМР спектры воды (а, б); зависимость концентрации незамерзающей воды от температуры (в) и распределение по радиусам кластеров (доменов) незамерзающей воды (з) в образце ПМК, насыщавшейся водой в течение одной недели

При выдерживании образца ПМК в водной среде в течение недели, вид спектров несколько изменяется (рис. 2 а).

Интенсивность сигналов с химическими сдвигами $\delta_H > 5$ м.д. уменьшается при одновременном росте интенсивности

сигналов незамерзающей воды. По сравнению со спектрами, приведенными на рис. 1 *а, б*, интенсивность сигнала 1 существенно уменьшается, а сигнала 3 – возрастает. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды для сигналов 2 и 3, а также распределения по радиусам кластеров незамерзающей воды, отвечающей за эти сигналы, приведены на рис. 2 *в* и *г*, соответственно.

Можно предположить, что отмеченные закономерности обусловлены диффузией воды внутрь полимера. Вероятно, на начальной стадии насыщения водой в полимерной матрице формируется большое количество кластеров воды с частично разрушенной сеткой водородных связей, радиус которых достигает 30 нм (сигнал 1 на рис. 1). Затем их упорядоченность возрастает за счет раздвигания полимерных цепей и образования между ними кластеров (доменов) большего размера (сигнал 2 на рис. 1 и 2). Первоначально количество воды, формирующей кластеры вблизи электроотрицательных центров внутри

полимера, за которые отвечает сигнал 3, невелико. Со временем вода перераспределяется в объеме полимера и локализуется вблизи кислородсодержащих центров, обладающих высоким сродством к протонам в молекулах воды, что сопровождается сильным ростом интенсивности сигнала 3 (рис. 2). Большая часть такой воды входит в состав кластеров с радиусом $R = 10$ нм (рис. 2 *г*).

ПМК хорошо растворяется во многих органических растворителях, в частности, в хлороформе. Поэтому представлялось интересным изучение влияния не смешивающегося с водой органического растворителя на процесс проникновения воды в полимерную матрицу ПМК. На рис. 3 *а, б* приведены снятые при разных температурах ^1H ЯМР спектры воды при насыщении ПМК водой в течение 1 ч, а на рис. 3 *в, г* – в течение двух недель совместно со сравнимым количеством дейтерохлороформа. Использование дейтерированной формы CHCl_3 обусловлено желанием избежать появления в спектрах дополнительного сигнала протонов.

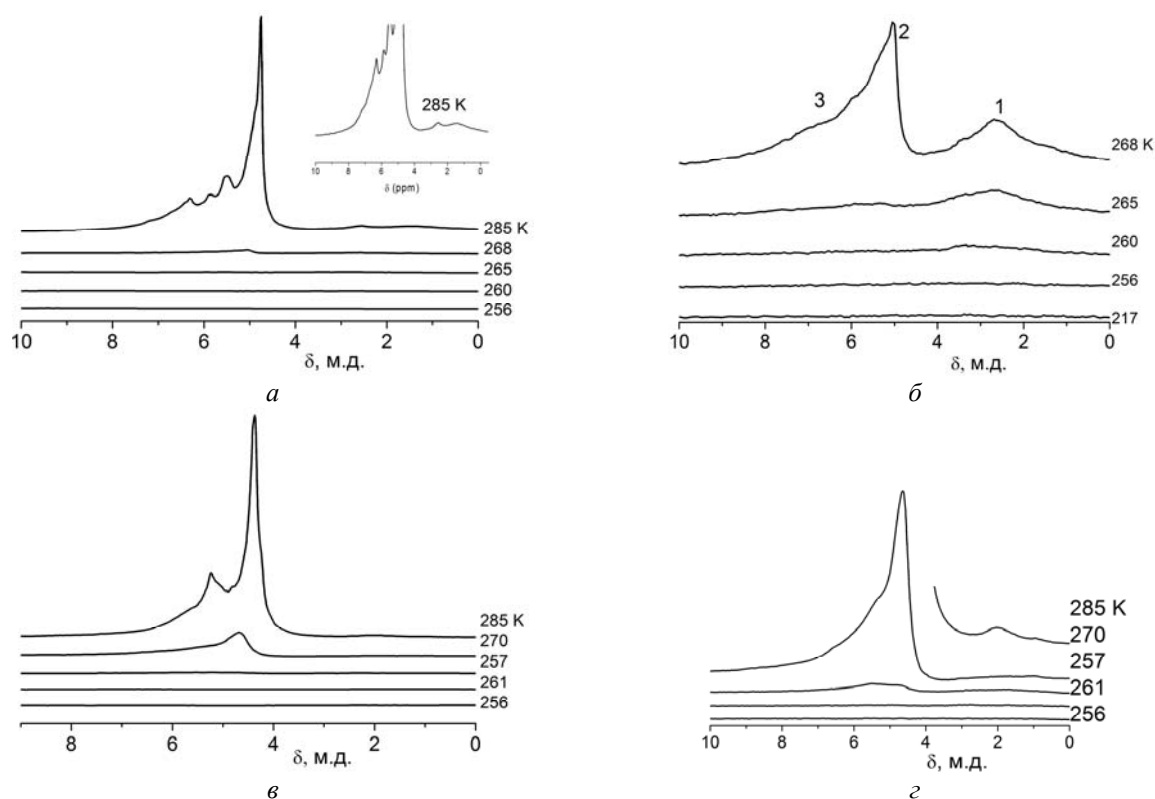


Рис. 3. Снятые при разных температурах ^1H ЯМР спектры воды в образце ПМК, насыщавшейся водой в течение 1 ч (*а, б*) одной недели (*в, г*) в присутствии дейтерохлороформа

Как показывают измерения, роста количества абсорбированной в присутствии хлороформа воды не происходит. Напротив, интенсивность сигнала незамерзающей воды заметно уменьшается. При замораживании основной части воды в спектрах фиксируются сигналы 1–3, однако интенсивность сигнала 3 уменьшается, а химический сдвиг сигнала 2 смещается в область больших магнитных полей (меньшей величины δ_H). По-видимому, сродство хлороформа к молекулам полимера оказывается существенно большим, чем воды, и он препятствует проникновению воды в полимерную матрицу. Под влиянием хлороформа происходит частичное разрушение ее сильноассоциированных форм. Вероятно, как и в порах адсорбентов [13], на межфазной границе полимерных молекул формируется слой концентрированного раствора воды в хлороформе (или наоборот), стабилизированного ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

На рис. 4 представлены ^1H ЯМР спектры того же образца, что и на рис. 3 *в, г*, после

добавления к нему 0.5 г/г дейтеротрифторуксусной кислоты (ТФУК). Растворимость сильных кислот в наноразмерных кластерах воды сильно зависит от их размера и взаимодействия с поверхностью твердых тел. Поэтому добавки кислоты могут использоваться для дифференциации разных типов кластеров воды, образующихся на межфазных границах [14–16]. ТФУК хорошо растворяет ПМК или формирует гелеобразный продукт насыщения полимера присутствующими в образце низкомолекулярными веществами (рис. 4 *а*). В спектрах наблюдаются сигналы метильных и метиновых групп ПМК ($\delta_H = 1.8$ и 5.5 м.д., соответственно), а также серия сигналов (сигналы 1–6), относящихся к кластерам абсорбированной воды, содержащих разное количество ТФУК. Учитывая, что химический сдвиг исходной ТФУК составляет $\delta_H = 11$ м.д., для каждого из этих кластеров можно оценить способность к растворению сильных кислот.

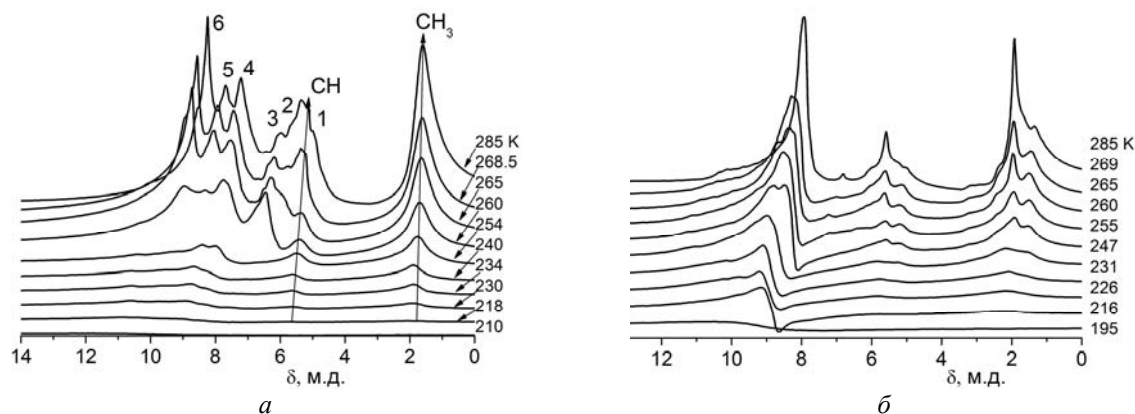


Рис. 4. Снятые при разных температурах ^1H ЯМР спектры ПМК, насыщенной смесью H_2O с CDCl_3 в присутствии 0.5 (*а*) и 1.5 г/г (*б*) CF_3COOD

Минимальное количество кислоты растворяет кластеры воды, ответственные за сигнал 1, химический сдвиг которого близок к химическому сдвигу жидкой воды. Сигнал 6 (при $T = 285$ К) отвечает кластерам, содержащим примерно равное количество молекул воды и ТФУК. Поскольку с понижением температуры интенсивность сигнала 6 быстро убывает, а химический сдвиг смещается в область слабых магнитных полей, можно заключить, что первой из них кристаллизуется вода, а затем (при $T < 250$ К)

совместно вода и кислота. Хуже всего замерзает вода, обусловленная кластерами 4 и 5.

При увеличении концентрации ТФУК в системе формируется две фазы – насыщенный органикой полимер и раствор полимера, содержащий добавки низкомолекулярных веществ (рис. 4 *б*). Соответственно, в спектрах регистрируются по два сигнала CH_3 - и CH - групп ПМК. Различие в величинах химических сдвигов обусловлено разницей магнитных

восприимчивостей веществ в гелеподобном и жидком состояниях [17]. Более широкие сигналы могут быть отнесены к полимерной, а узкие – к жидкой фазе. Сигналы вода-кислота упрощаются за счет ускорения молекулярного и протонного обмена между различными типами кластеров связанной воды.

ВЫВОДЫ

Показано, что массивные образцы ПМК способны поглощать не более 1 масс. % воды в течение первого часа и 10 масс. % – в течение семи дней насыщения водой. Абсорбированная ПМК вода неоднородна. Первоначально она поглощается в виде полиассоциатов, в которых каждая молекула воды в среднем участвует в формировании двух водородных связей ($\delta_H = 3.5$ м.д.). Со временем благодаря процессу диффузии вода

локализуется вблизи электронодонорных центров полимера (карбонильных и эфирных групп), с которыми образует водородно-связанные комплексы. При этом ассоциированность воды в кластерах возрастает, а химический сдвиг воды достигает значения $\delta_H = 6$ м.д. При совместной адсорбции воды и хлороформа, последний препятствует ее абсорбции. Введение в систему трифторуксусной кислоты приводит к формированию в полимерной матрице системы кластеров (не менее шести типов) вода-кислота с разным содержанием кислоты.

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по конкурсному проекту Ф76/21.

Дослідження гідратації полімолочної кислоти і впливу на неї органічних розчинників за даними ^1H ЯМР-спектроскопії

В.В. Туров, К.О. Філатова, Т.В. Крупська

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, krupaska@ukr.net*

Полімолочна кислота (ПМК) належить до матеріалів, що біологічно руйнуються та для яких оптимальною умовою біодеградації є розпад матеріалу на воду і вуглекислий газ. Оскільки початковою стадією біодеградації є насичення полімера водою, значний інтерес являє вивчення процесу водопоглинання ПМК і вплив на нього присутності обмеженої кількості речовин, здатних поглинатися полімером. Методом низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії вивчено стан води в полімолочній кислоті та вплив на нього присутності дейтерохлороформу та суміші 6:1 CDCl_3 з трифтороцтовою кислотою. Показано, що зразки полімолочної кислоти здатні поглинати не більше 1 % води протягом першої години і 10 мас. % в наступні сім днів насичення водою. При витримуванні зразка полімолочної кислоти у водному середовищі протягом тижня вид спектрів змінюється, що свідчить про зміни, які відбуваються в полімерній матриці. На підставі змін у спектрах поглинутої води можна зробити висновок, що спочатку вода поглинається у вигляді поліасоціатів, що мають хімічний зсув в області $\delta_H = 5$ м.д., а згодом, завдяки процесу дифузії, - локалізується поблизу електронодонорних центрів полімера (карбонільних і етерних груп), з якими утворює водневозв'язані комплекси. Для таких комплексів характерні менші значення хімічного зсуву. При введенні в систему трифтороцтової кислоти відбувається формування в полімерній матриці системи кластерів вода-кислота з різним вмістом кислоти. Спектрально це проявляється в появі кількох сигналів в області $\delta_H = 6-9$ м.д., що різняться за величиною хімічного зсуву. Великим значенням хімічного зсуву відповідають кластери з більшою концентрацією кислоти.

Ключові слова: *полімолочна кислота, низькотемпературна ^1H ЯМР-спектроскопія, кластери води, незамерзаюча вода*

A study on hydration of polylactic acid and on the effect of organic solvents on it as studied by ^1H NMR spectroscopy

V.V. Turov, K.O. Filatova, T.V. Krupskaya

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, krupskaya@ukr.net

Polylactic acid is a biodegradable material, for which the optimal condition for biodegradation is decomposition of the material into water and carbon dioxide. Since the initial stage of biodegradation is the saturation of the polymer with water, it is of considerable interest to study the water absorption of PLA and the effect on it of the presence of a limited amount of substances capable of being absorbed by the polymer. The state of water in polylactic acid in the presence of deuteriochloroform and of a 6: 1 mixture of CDCl_3 with trifluoroacetic acid was studied by low-temperature ^1H NMR spectroscopy. It is shown that the samples of polylactic acid absorb no more than 1 % of water during the first hour and 10 % of the mass for the next seven days of saturation with water. When a sample of polylactic acid is held in an aqueous medium for a week, the shape of the spectra changes, so indicating changes occurring in the polymer matrix. On the basis of changes in the spectra of absorbed water, it can be concluded that initially, water is absorbed in the form of polyassociates, and with time, due to the diffusion process, is localized near the electron-donating centers of the polymer (carbonyl and ether groups) with which it forms hydrogen-bound complexes. These complexes are characterized by lower values of the chemical shift. When a trifluoroacetic acid is introduced into the system, water-acid clusters with a different acid content form in the polymer matrix. This is manifested spectrally in the appearance of several signals in the region $\delta_{\text{H}} = 6\text{--}9$ ppm, differing in magnitude of the chemical shift. Clusters with a higher concentration of acid correspond to larger values of the chemical shift.

Keywords: polylactic acid, low-temperature ^1H NMR spectroscopy, water clusters, non-freezing water

ЛИТЕРАТУРА

1. Kricheldorf H.R., Jonté J.M. New polymer syntheses // Polym. Bull. – 1983. – V. 9, N 6–7. – P. 276–273.
2. Martin O., Avérous L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems // Polymer. – 2001. – V. 42, N 14. – P. 6209–6219.
3. Azeredo H.M.C.D. Nanocomposites for food packaging applications // Food Res. Int. – 2009. – V. 42, N 9. – P. 1240–1253.
4. López-Rubio A., Almenar E., Hernandez-Muñoz P. et al. Overview of active polymer based packaging technologies for food applications // Food Rev. Int. – 2004. – V. 20, N 4. – P. 357–387.
5. Lopez-Rubio A., Gavara R., Lagaron J.M. Bioactive packaging: turning foods into healthier foods through biomaterials // Trends Food Sci. Technol. – 2006. – V. 17, N 10. – P. 567–575.
6. Guo Shuang-Zhuang, Yang Xuelu, Heuzey Marie-Claude, Therriault D. 3D printing of a multifunctional nanocomposite helical liquid sensor // Nanoscale. – 2015. – V. 7, N 15. – P. 6451–6456.
7. Joerger R.D. Antimicrobial films for food applications: a quantitative analysis of their effectiveness // Packag. Technol. Sci. – 2007. – V. 20, N 4. – P. 231–273.
8. Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. – New York: Taylor&Francis, 2013. – 1040 p.
9. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 118, N 1–3. – P. 125–172.
10. Aksnes D.W., Kimtys L. Characterization of mesoporous solids by ^1H NMR // Solid State Nuclear Magn. Res. – 2004. – V. 25. – P. 146–163.
11. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. – 2009. – V. 54, N 2. – P. 97–122.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушкова. – Москва: Наука, 1978. – 495 с.
13. Gun'ko V.M., Turov V.V., Leboda R. et al. Confined space effects driving to heterogenization of solutions at the interfaces // Adsorption. – 2012. – V.19. – P. 305–321.

14. Turov V.V., Gun'ko V.M., Turova A.A. et al. Interfacial behavior of concentrated HCl solution and water clustered at a surface of nanosilica in weakly polar solvent media // *Colloids Surf. A.* – 2011. – V. 390, N 1–3. – P. 48–55.
15. Turov V., Lupascu T., Krupska T., Povar I. Nanosilica A-300 influence on water structures formed on the bioactive agent Enoxil // *Can. J. Chem.* – 2016. – V. 94, N 1. – P. 88–94.
16. Gun'ko V.M., Morozova L.P., Turova A.A. et al. Hydrated phosphorus oxyacids alone and adsorbed on nanosilica // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – V. 368, N 1. – P. 263–272.
17. Pople J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J. *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance.* – New York: McGraw-Hill Book Company, 1959. – 449 p.

REFERENCES

1. Kricheldorf H.R., Jonté J.M. New polymer syntheses. *Polym. Bull.* 1983. **9**(6–7): 276.
2. Martin O., Avérous L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer.* 2001. **42**(14): 6209.
3. Azeredo H.M.C.D. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Res. Int.* 2009. **42**(9): 1240.
4. López-Rubio A., Almenar E., Hernandez-Muñoz P., Lagaron J. M., Catala R., Gavara R. Overview of active polymer based packaging technologies for food applications. *Food Rev. Int.* 2004. **20**(4): 357.
5. Lopez-Rubio A., Gavara R., Lagaron J.M. Bioactive packaging: turning foods into healthier foods through biomaterials. *Trends Food Sci. Technol.* 2006. **17**(10): 567.
6. Guo Shuang-Zhuang, Yang Xuelu, Heuzey Marie-Claude, Therriault Daniel 3D printing of a multifunctional nanocomposite helical liquid sensor. *Nanoscale.* 2015. **7**(15): 6451.
7. Joerger R.D. Antimicrobial films for food applications: a quantitative analysis of their effectiveness. *Packag. Technol. Sci.* 2007. **20**(4): 231.
8. Gun'ko V.M., Turov V.V. *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena.* (New York: Taylor & Francis, 2013).
9. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiko A.A. Unusual Properties of Water at Hydrophilic/Hydrophobic Interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. **118**(1–3): 125.
10. Aksnes D.W., Kimtys L. Characterization of mesoporous solids by ¹H NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2004. **25**: 146.
11. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2009. **54**(2): 97.
12. Glushkova V.P. *Thermodynamic Properties of Individual Compounds.* (Moscow: Nauka, 1978). [in Russian]
13. Gun'ko V.M., Turov V.V., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Charmas B. Confined space effects driving to heterogenization of solutions at the interfaces. *Adsorption.* 2012. **19**: 305.
14. Turov V.V., Gun'ko V.M., Turova A.A., Morozova L.P., Voronin E.F. Interfacial behavior of concentrated HCl solution and water clustered at a surface of nanosilica in weakly polar solvent media. *Colloids Surf. A.* 2011. **390**(1–3): 48.
15. Turov V., Lupascu T., Krupska T., Povar I. Nanosilica A-300 influence on water structures formed on the bioactive agent Enoxil. *Can. J. Chem.* 2016. **94**(1): 88.
16. Gun'ko V.M., Morozova L.P., Turova A.A., Turov A.V., Gaishun V.E., Bogatyrev V.M., Turov V.V. Hydrated phosphorus oxyacids alone and adsorbed on nanosilica. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. **368**(1): 263.
17. Pople J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J. *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance.* (New York: McGraw-Hill Book Company, 1959).

Поступила 30.01.2018, принята 24.04.2018