

УДК 541.64: 547.994: 546.824.31

Гибридные нанокompозиты на основе привитого сополимера хитозана с поливиниловым спиртом и оксида титана

А. Н. Озерин, Н. С. Перов, А. Н. Зеленецкий, Т. А. Аكوпова, Л. А. Озерина, А. С. Кечекьян, Н. М. Сурип, Л. В. Владимиров, В. Д. Юловская*

Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, Профсоюзная ул., 70

* *Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова,*

119571, Москва, проспект Вернадского, 86

e-mail: perohome@post.ru

Поступила в редакцию: 14.01.2009

Принята в печать: 04.02.2009

Изучены физико-механические и релаксационные свойства нанокompозитов на основе привитого сополимера хитозана с поливиниловым спиртом и нанодисперсного оксида титана, в которых высокая дисперсность исходного функционального наполнителя сохраняется вплоть до высоких степеней наполнения. Обнаружена стабилизация уровня молекулярной подвижности в сополимере ПВС/хитозан в интервале температур 60–230 °С при введении нанодисперсного TiO₂, что может быть использовано для изменения транспортных характеристик модифицированной матрицы. Полученные результаты имеют важное значение для отработки технологических приемов и способов получения новых биосовместимых и биоразлагаемых композиционных материалов на основе хитозана и синтетических полимеров для различных применений.

The physical, mechanical and relaxation properties were studied for the nanocomposites based on graft copolymers of chitosan with poly(vinyl alcohol) and nano dispersed titanium oxide where a high dispersity of the initial nanofillers was retained till the high loading. The stabilization of molecular mobility within the temperature region from 60 till 230 °C was revealed in the copolymers of chitosan with poly(vinyl alcohol) upon loading with nano dispersed titanium oxide that may be useful for changing of transport properties of the modified matrix. The obtained results are significant for the technological development of biocompatible and biodegradable composite materials based on chitosan and synthetic polymers for wide applications.

ВВЕДЕНИЕ

Создание многофункциональных гибридных органо-неорганических материалов является актуальной задачей для таких областей применения, как оптика, электроника, биология, биотехнология и т.п. В последнее время большой интерес исследователей привлекают нанокompозиты на основе биополимеров, поскольку такие материалы являются функциональными аналогами естественных природных материалов.

Среди известного ряда функциональных наполнителей композитов особое место занимает нанодисперсный оксид титана (TiO₂). Полимерные матрицы, содержащие нанодисперсный TiO₂, могут быть использованы для реализации фотохимических процессов при создании мембран, каталитических сенсоров, фоточувствительных материалов, для стимулирования различных биохимических и биофизических процессов [1, 2].

Одним из перспективных материалов для использования в качестве матричного элемента нанокompозитов является хитозан [3], который получают посредством химической модификации природного биополимера – хитина. Хитозан обладает биосовме-

стимостью и способен к разложению в биологической среде, он может также образовывать разнообразные химические связи с неорганическими компонентами композиционных материалов и, таким образом, обеспечивать стабилизацию диспергированного наполнителя на наноразмерном уровне даже при высоких степенях наполнения.

Однако широкое применение биополимеров в качестве функциональных матриц композиционных материалов ограничено, как правило, их невысоким уровнем физико-механических характеристик и трудностью переработки.

В ИСПМ РАН разработан способ [4] безрастворного модифицирования неплавких и плохо растворимых полисахаридов (целлюлоза, хитин, хитозан), совмещающий механическую активацию субстратов и их интенсивное смешение с реагентом при воздействии давления и сдвиговых напряжений, который позволяет получать новые типы полимерных материалов. Таким способом были получены привитые сополимеры (графт-сополимеры) хитозана с поливиниловым спиртом (ПВС), которые обладают повышенной

по сравнению с хитозаном растворимостью в нейтральных водных средах и пленкообразующими свойствами. Синтезированные материалы позволяют успешно работать с чувствительными к изменению pH среды ферментами, белками и другими биологически активными препаратами, для фотосенсибилизации которых могут быть использованы наночастицы TiO_2 . Для успешного применения создаваемых перспективных материалов необходимо исследовать их основные физико-химические свойства.

Ранее было показано [4], что использование привитых сополимеров хитозана для получения нанокомпозитов, содержащих TiO_2 , является существенно более эффективным с точки зрения сохранения исходного уровня дисперсности наполнителя в органической матрице вплоть до высокого содержания неорганического компонента, по сравнению с чистым хитозаном. Однако вопрос о специфике межфазных взаимодействий в таких нанокомпозитах, которые в значительной степени определяют весь комплекс их свойств, оставался неисследованным.

Цель настоящей работы – изучение структурных, механических и релаксационных свойств гибридных композиционных материалов на основе нанодисперсного оксида титана и привитого сополимера хитозана с поливиниловым спиртом.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез нанодисперсного гидрозоля TiO_2 , стабилизированного HCl, описан в работе [5]. Концентрация TiO_2 в стабилизированном в воде (pH 1.3) золе составляла 1.8 мас. %.

Для получения гибридных нанокомпозитов, содержащих TiO_2 , в качестве матричного полимера использовали привитой сополимер (ПС) хитозана и ПВС.

ПС получали совместным щелочным дезацетилизацией хитина и поливинилацетата по способу [4].

Использовали хитин панцирей краба с молекулярной массой 600000, с содержанием минеральных веществ 0.015 % и влажностью 5-7 % (Combio, Владивосток), и бисерный поливинилацетат (ПВА) с молекулярной массой 400000 («Пластполимер», Санкт-Петербург). Процесс проводили в двухшнековом экструдере (Verstorff, Германия) с диаметром шнеков 40 мм и контролируемым обогревом зон последовательно: (1) при 180 °C для дезацетилирования хитина (при 5-кратном мольном избытке едкого натра); (2) при 60 °C для дезацетилирования ПВА. Мольное соотношение звеньев ПВА/хитин составляло 1.4. Для предотвращения процессов, катализируемых щелочью после реакции в экструдере, полученную реакционную смесь очищали экстракцией смесью этилацетата, этилового спирта и воды.

Фракции целевых продуктов получали последовательной экстракцией очищенных реакционных смесей водой при 80-90 °C и отделяли от нерастворимого осадка центрифугированием. Выход растворимых в нейтральной водной среде полимеров составлял 60 %.

По данным ИК-спектроскопии и элементного анализа установлено, что содержание хитозана в экстрагированных при 80-90 °C продуктах составляет 15 мас. %. Неизменность состава полученного материала после ряда последовательных циклов переосаждения, его растворимость в воде при нейтральных значениях pH (не характерная для чистого хитозана), результаты фракционирования продуктов реакции различными растворителями, результаты исследования полученных продуктов методами ИК-спектроскопии, рассеяния рентгеновских лучей в больших углах дифракции, данные ТГА и ДТА свидетельствуют о сополимерном строении синтезированного материала [5] и указывают на интенсивное протекание в условиях механохимического синтеза процессов прививки, схема которых приведена на рис. 1.

Для измерения механических характеристик и структурных исследований материалов готовили пленки различной толщины способом полива 1 % водных растворов сополимера, содержащих нанодисперсный TiO_2 , на пластиковую подложку. Смешение компонентов проводили при комнатной температуре. Растворы сушили при 50 °C в течение 2 ч и выдерживали перед проведением испытаний при постоянной влажности 44 % в течение 24 ч. Исследовали образцы ПС и нанокомпозитов ПС-2, ПС-4, ПС-6, ПС-10 и ПС-14, содержащие 8, 11, 25, 40 и 56 мас. % TiO_2 (2, 4, 6, 10 и 14 об. % соответственно). Сформованные пленки были механически прочными, визуальными прозрачными и гомогенными.

Структуру полученных сополимеров сравнивали со структурой модельных смесевых систем того же состава. Для приготовления модельных смесевых пленок использовали 10 % водный раствор ПВС (Mowiol 66-100, MM 100000, содержание винилацетатных звеньев 1 %) и 10 % раствор хитозана в 2 % уксусной кислоте. Хитозан с высокой степенью дезацетилирования (0.90-0.95) и низкой степенью кристалличности получали твердофазным синтезом [6] при совместном деформировании хитина с твердым NaOH в экструдере.

Для проведения ИК-спектроскопических исследований готовили тонкие пленки образцов методом полива. Пленки из хитозана получали методом полива на пластиковую подложку 5 % растворов в 4 % уксусной кислоте. Для перевода пленок из солевой формы в основную их выдерживали в 1 М растворе NaOH в водно-спиртовой среде в течение 2 ч, отмывали деионизован-

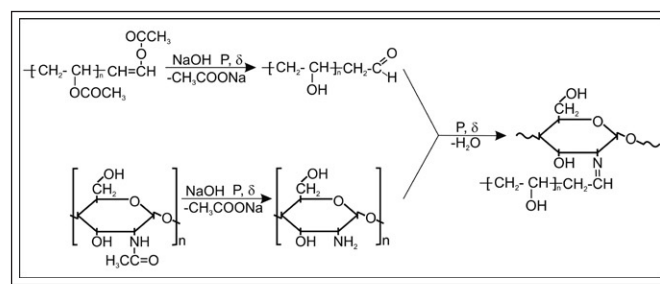


РИСУНОК 1 | Схема химических превращений в процессе получения ПС

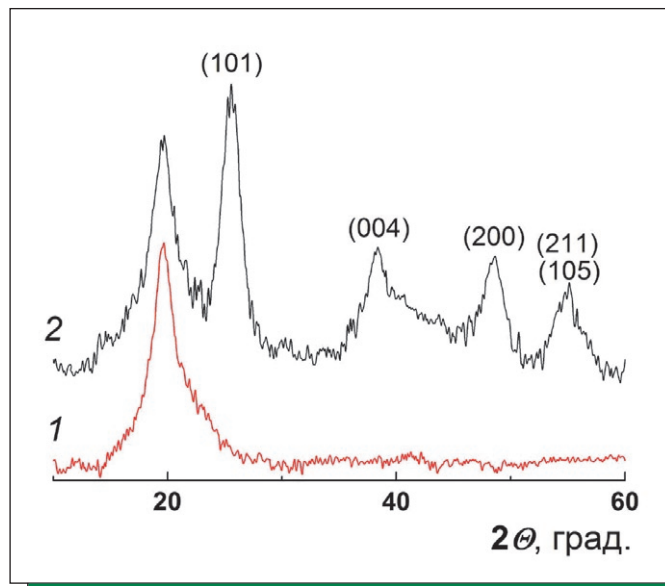


РИСУНОК 2 | Дифрактограммы ПС (1) и ПС-6 (2). Индексирование рефлексов TiO_2 в соответствии с работой [7]

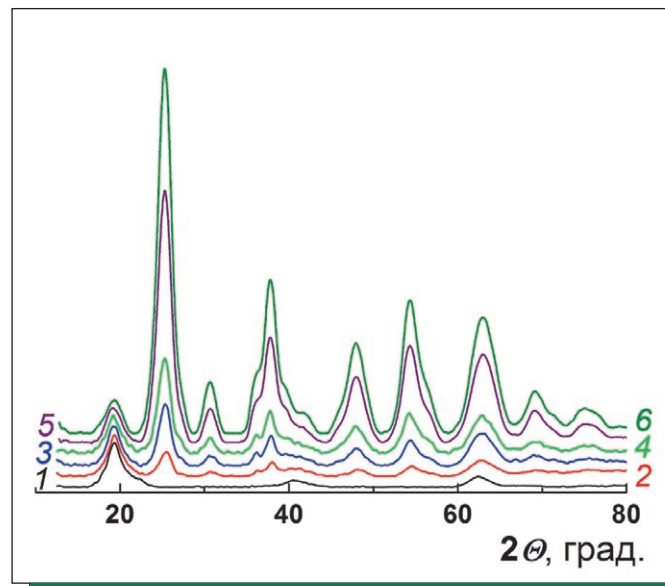


РИСУНОК 3 | Дифрактограммы образцов ПС с различным содержанием TiO_2 : 1 – ПС; 2 – ПС-2; 3 – ПС-4; 4 – ПС-6; 5 – ПС-10; 6 – ПС-14

ной водой до полного удаления низкомолекулярных примесей и сушили при комнатной температуре в течение 24 ч. Смесевые пленки, содержащие хитозан в виде уксуснокислой соли, выдерживали в 1 М NaOH в течение 1 ч, тщательно промывали деионизованной водой и сушили.

Спектроскопические измерения выполняли с помощью спектрофотометра Shimadzu-UV-2501-P в диапазоне длины волн 190-1100 нм (спектральная ширина щели 2 нм).

Для измерения механических характеристик материалов использовали универсальную испытательную машину Shimadzu AGS-10.

Рентгенограммы в больших углах рассеяния регистрировали на дифрактометре D8 фирмы Bruker с фокусирующим германиевым кристаллом-монохроматором на первичном пучке (CuK_α -излучение) с вращением образца методом съемки «на просвет» в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 10 \div 100^\circ$.

ИК-спектры образцов были получены на спектрометре Bio-Rad (Digilab) FTS-40 при разрешении 4 см^{-1} . Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью пакета Win-IR v.4 (Bio-Rad, Digilab Division).

Элементный анализ проводили на автоматическом элементном анализаторе EA1112 фирмы Thermo Finigan (Италия).

Динамический механический анализ (ДМА) выполняли на разработанном в ИСПМ РАН автоматизированном стенде динамического механического анализа [7]. Метод обеспечивает проведение ДМА экспериментов в режиме резонансных колебаний в интервале 112-190 Гц при температурах от -180 до 500 °С. Из экспериментальных данных определяли действительную и мнимую компоненты комплексного модуля, тангенс угла механических потерь, деформацию при температуре при заданной статической нагрузке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На *рис. 2* представлены дифрактограммы в больших углах дифракции для исходного ПС и наноконкрита ПС-6. Видно, что ПС представляет собой аморфно-кристаллический полимер с низкой степенью кристалличности, а TiO_2 состоит из наночастиц анатаза [8] той же степени дисперсности, что и в исходном золе [9]. Оценка размеров областей когерентного рассеяния из полуширины рефлексов ПС-6 на *рис. 2* дает величину 4.5-5.0 нм для различных кристаллографических направлений.

Дифрактограммы образцов ПС с различным содержанием TiO_2 представлены на *рис. 3*. Интенсивность рефлексов TiO_2 на дифрактограммах увеличивается пропорционально степени наполнения.

Степень кристалличности, рассчитанная из данных на *рис. 3*, составила 30 % для ПС и уменьшалась по мере увеличения степени наполнения наноконкрита вплоть до 15 % в ПС-14.

На *рис. 4* приведены ИК-спектры образцов ПС, ПС с соляной кислотой и образцов ПС-2, ПС-4 и ПС-14. Видно, что интенсивность полосы поглощения в области $580\text{-}630 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям Ti-O, повышается с увеличением степени наполнения наноконкрита. При добавлении соляной кислоты полоса деформационных колебаний аминогрупп хитозана закономерно смещается в область 1625 см^{-1} , соответствующую поглощению ионизованных групп NH_3^+ . Кроме того, с увеличением содержания TiO_2 возрастает интенсивность поглощения воды в области 1640 см^{-1} , которую не удается полностью удалить из сформированных пленок при высокой степени наполнения.

Полоса поглощения 1145 см^{-1} соответствует кристаллической фазе ПВС-блока [10]. Как следует из приведенных на *рис. 4* зависимостей, с увеличением содержа-

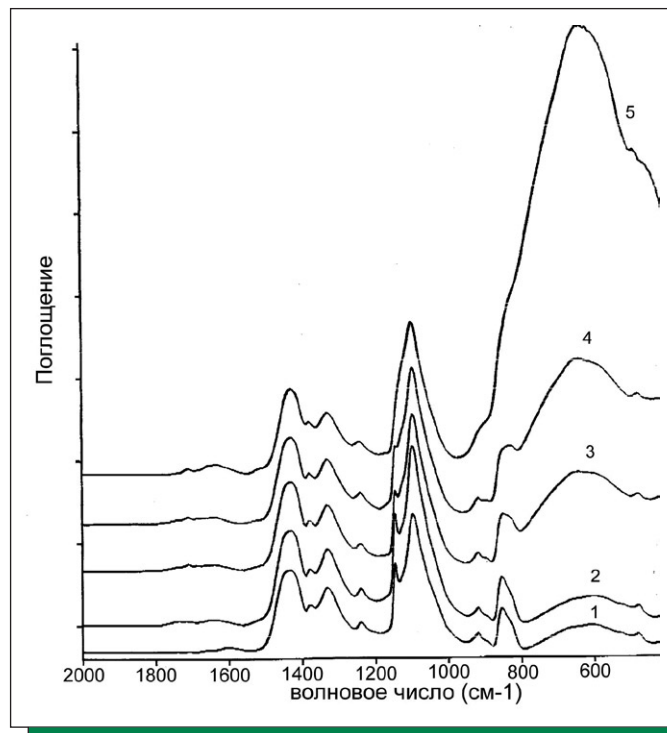


РИСУНОК 4 | ИК-спектры образцов: 1 – ПС, 2 – ПС + НС1, 3 – ПС-2, 4 – ПС = -4, 5 – ПС-14

ния TiO_2 кристалличность ПС снижается, что согласуется с рентгенографическими данными (рис. 3).

Можно предположить, что наблюдаемое уменьшение степени кристалличности матричного полимера связано со специфическим взаимодействием макромолекул ПС с поверхностью частиц TiO_2 , что препятствует кристаллизации полимера при формировании пленок.

Очевидно, что специфичность взаимодействия макромолекул матричного полимера с наночастицами наполнителя должна проявляться также в механических и релаксационных свойствах композитов.

Перед тем, как перейти к рассмотрению полученных в этом направлении исследований результатов, представляется целесообразным кратко охарактеризовать свойства полимерных компонентов рассматриваемой системы.

Хитозан является сравнительно жесткоцепным полимером. Макромолекулы этого полисахарида имеют несимметричное строение и содержат в своей структуре сильнополярные группы, способные взаимодействовать с образованием водородных связей.

Температура плавления хитозана выше температуры разложения. Хитозан способен адсорбировать большое количество воды, причем с уменьшением степени кристалличности его сорбционные свойства, как и для других полисахаридов, повышаются. Пластифицирующее влияние воды и высокая гигроскопичность хитозана затрудняют определение температуры его стеклования, что вносит значительные разбросы в экспериментальные данные.

Так, в частности, в работе [11] показано, что температура стеклования хитозана находится в интервале от 140 до 150 °С, а в работе [12] этот интервал опреде-

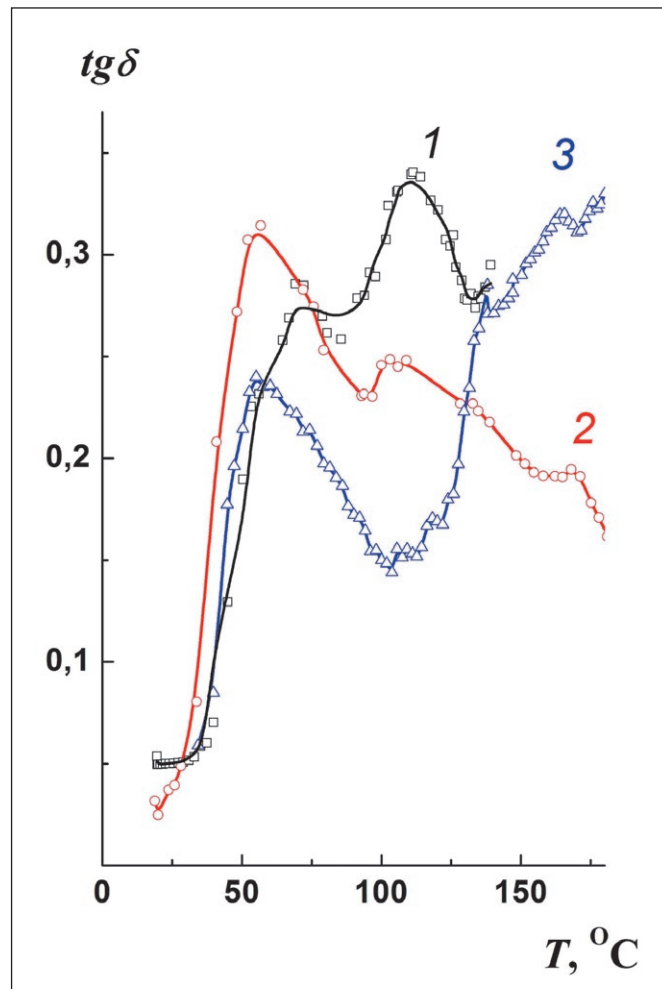


РИСУНОК 5 | Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ для образцов: 1 – ПС; 2 – смеси ПС/хитозан (85/15 мас.); 3 – ПС (соотношение ПС/хитозан 85/15 мас.)

лен от 100 до 200 °С. При этом, по данным [13], температура стеклования хитозана, содержащего от 8 до 30 % воды, снижается вплоть до 30 °С.

Сложная структура хитозана, проявляющаяся в наличии нескольких областей стеклования, отмечалась в работе [14].

Другим полимерным компонентом рассматриваемой системы является поливиниловый спирт. Температура стеклования сухого ПС находится в интервале 65–85 °С. Гидроксильные группы ПС, так же как и хитозана, активно сорбируют воду, что приводит к снижению температуры стеклования полимера [15].

Рассмотрим результаты динамического механического анализа, полученные для исследованных в данной работе систем.

На зависимости тангенса угла механических потерь ПС можно выделить три релаксационных максимума при температурах 54, 75 и 117 °С (рис. 5).

Максимум при 54 °С проявляется в виде плеча к более интенсивной области релаксации в интервале 67–87 °С, однако именно с этим «плечом» связан участок максимального снижения динамического модуля упругости E' образца (рис. 6).

Значение модуля упругости E' для ПВХ в области 67-87 °С практически не меняется, и следующая область, где модуль интенсивно снижается до значений 1 ГПа и ниже, приходится на температурный интервал 97-127 °С.

По всей видимости, первый из наблюдаемых максимумов (при 54 °С) связан с развитием молекулярной подвижности в областях, пластифицированных сорбированной полимером водой, которая слабо связана с полимером и удаляется при температурах 77-97 °С. В этом температурном интервале на зависимости $tg \delta$ переход фиксируется четко, а модуль упругости в этой области практически не изменяется.

Область потерь выше 97 °С, очевидно, связана с разрушением системы водородных связей в ПВХ и десорбцией сильносвязанной воды (молекулы воды, непосредственно связанные с ОН-группами).

Для ПС и механической смеси ПВХ-хитозан наблюдается изменение положения и интенсивности релаксационных пиков относительно чистого ПВХ (рис. 6).

При этом неизменным остается температурное положение максимума при 54 °С, а сам переход проявляется уже не в виде плеча, в как в ПВХ, а в виде четко разрешенного перехода. Для ПС переход с максимумом при 75 °С отсутствует. Релаксационный процесс,

наблюдаемый в ПВХ при 117 °С, в ПС проявляется при температурах выше 137 °С.

Смещение релаксационных пиков сополимера относительно ПВХ может происходить вследствие нескольких причин, таких как: изменение молекулярной упаковки; изменение сорбционной способности сополимера; изменение условий образования межмолекулярных водородных связей.

Температурная зависимость $tg \delta$ для смеси имеет некоторый «промежуточный» характер по отношению к ПС и чистому ПВХ. Такой характер зависимости $tg \delta$ и одновременное снижение динамического модуля упругости смеси относительно ПС и ПВХ показывают, что при образовании привитого сополимера меняется (по отношению к смеси) не только структура материала, но и условия сорбции и десорбции влаги в системе ПВХ-хитозан относительно чистого ПВХ.

Температурная зависимость модуля упругости E' для образцов нанокомпозитов, содержащих TiO_2 , представлена на рис. 7.

Видно, что увеличение содержания TiO_2 приводит к увеличению модуля упругости системы.

При малых степенях наполнения присутствующий TiO_2 затрудняет развитие молекулярной подвижности микрообъемного типа в интервале температур 57-103 °С. Однако в дальнейшем процесс протекает

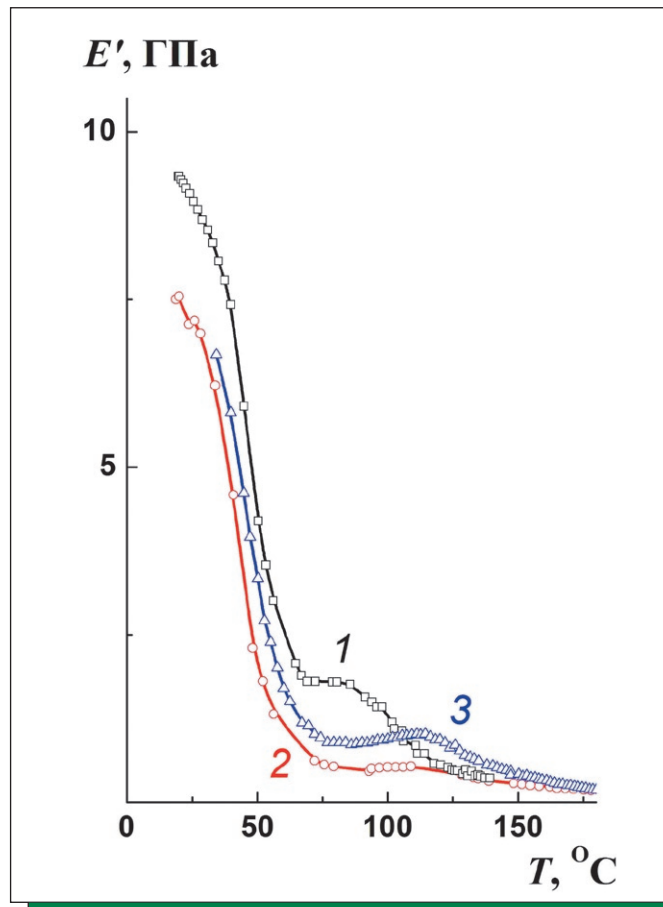


РИСУНОК 6 | Температурная зависимость модуля упругости E' для образцов: 1 – ПВХ; 2 – смеси ПВХ/хитозан (85/15 мас.); 3 – ПС (соотношение ПВХ/хитозан 85/15 мас.)

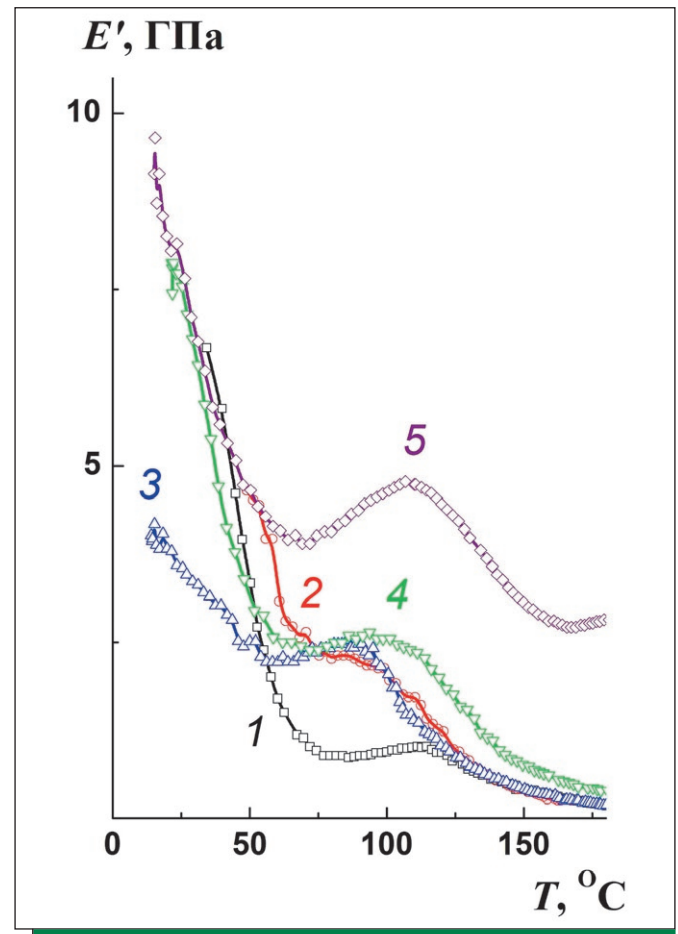


РИСУНОК 7 | Температурная зависимость модуля упругости E' для образцов: 1 – ПС; 2 – ПС-2; 3 – ПС-4; 4 – ПС-6; 5 – ПС-10

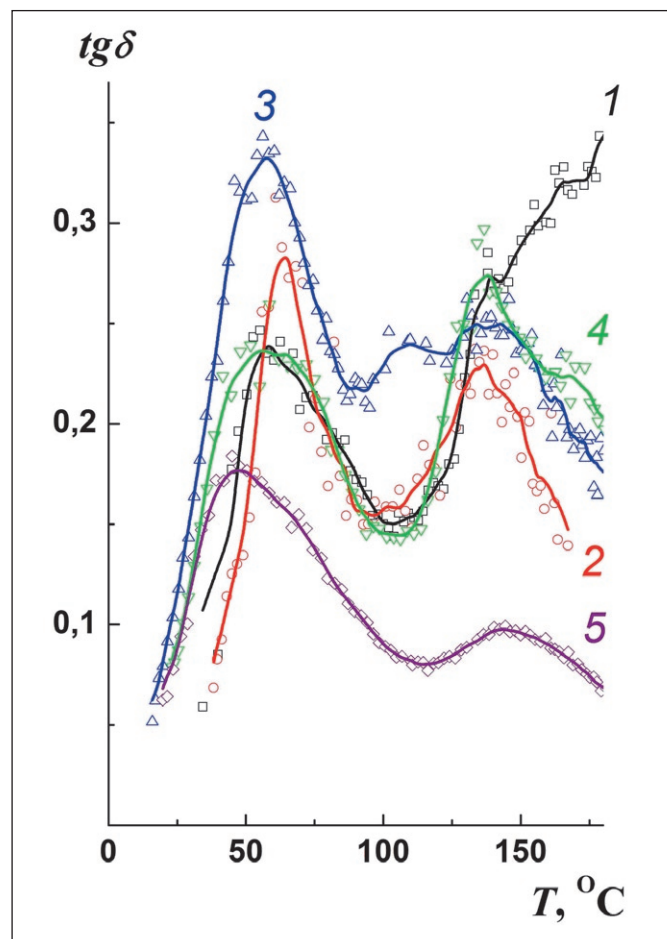


РИСУНОК 8 | Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $tg\delta$ для образцов: 1 – ПС; 2 – ПС-2; 3 – ПС-4; 4 – ПС-6; 5 – ПС-10

как в чистом ПС. В композите со степенью наполнения 10 мас. % стеклование не наблюдается, а переход в высокоэластическое состояние не осуществляется до конца.

Наблюдаемое при температурах выше 77 °С увеличение модуля упругости, связанное с удалением из системы низкомолекулярных примесей (H_2O и, возможно, HCl), для наполненных систем проявляется тем сильнее, чем больше в системе наполнителя. Наиболее вероятное объяснение этого результата заключается в усилении взаимодействия оксида титана с полимерными молекулами по мере удаления из системы молекул воды (своеобразное «внутреннее связывание»).

На *рис. 8* представлена температурная зависимость тангенса угла механических потерь $tg\delta$ для образцов нанокompозитов, содержащих TiO_2 .

Из *рис. 8* видно, что при температурах выше 150 °С тангенс угла механических потерь для образцов ПС-2, 4, 6 почти в 2 раза ниже, чем для ПС, а для ПС-10 молекулярная подвижность остается очень низкой во всем исследованном температурном диапазоне.

Отметим, что увеличение содержания TiO_2 в системе приводит к увеличению модуля упругости композиционного материала, но при этом снижаются деформаци-

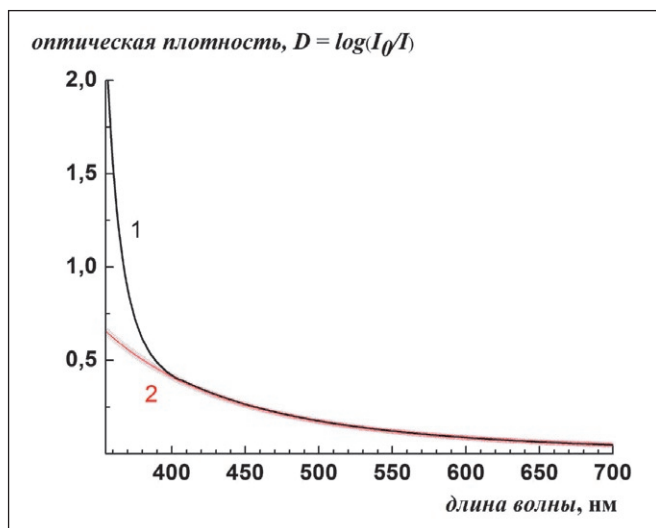


РИСУНОК 9 | Спектр поглощения образца ПС-6: 1 – поглощение; 2 – аппроксимация спектра рассеяния

ТАБЛИЦА 1 | Модуль упругости E , предел текучести σ_T и разрывное удлинение ϵ_p образцов

Образец	E , ГПа	σ_T , МПа	ϵ_p , %
ПВС	4.9	86	150
смесь ПВС/хитозан	3.0	86	140
ПС-4	4.2	98	60
ПС-10	3.9	81	40

онные характеристики системы (*табл. 1*).

Совокупность полученных результатов указывает на дополнительное структурирование матрицы и образование межмолекулярных связей вследствие специфического взаимодействия TiO_2 с ПС. Наполнение сополимера нанодисперсным TiO_2 затрудняет развитие молекулярной подвижности микроброуновского типа во всем интервале температур 57–230 °С.

Необходимо подчеркнуть, что исследованные образцы, несмотря на обнаруженные эффекты взаимодействий между компонентами системы, оставались при этом нанокompозиционными материалами без признаков существенной агрегации частиц наполнителя, на что указывают как данные малоуглового рентгеновского рассеяния [5], так и результаты спектроскопических исследований.

Действительно, на *рис. 9* приведено поглощение образца ПС-6 толщиной 40 ± 5 мкм в ультрафиолетовой и видимой областях оптического спектра.

Известно, что в спектрах поглощения зольей TiO_2 и нанокompозитов на основе ПС и наночастиц TiO_2 поглощение в интервале длин волн 400–700 нм обусловлено рассеиванием света на наночастицах, а в интервале 200–400 нм как рассеиванием на частицах, так и электронным поглощением фотонов [5]. При аппрокси-

мации участка спектра поглощения в интервале от 400 до 700 нм выражением

$$D(\lambda) = \frac{D(700 \text{ нм})}{\lambda^p}$$

наилучшая сходимость получена для $p = 3.9$, что указывает на рэлеевский механизм рассеяния.

Из соотношений, описывающих рэлеевское рассеяние света на малых частицах размером $d \leq (0.1 \div 0.2) \cdot \lambda$, был определен объем рассеивающих частиц в образце ПС-6, равный 5500 нм^3 (соответствует диаметру эквивалентной сферы 22 нм). Полученные значения объема рассеивающих частиц хорошо соответствуют размерам небольших плотных кластеров первичных наночастиц TiO_2 (3-7 единиц), которые ранее наблюдали [16] для случая агрегации нанокристаллов анатаза в концентрированных водных гелях TiO_2 .

В заключение отметим, что исследованные в данной работе «простейшие» наноконпозиционные системы типа «полимерная матрица-наночастицы» в действительности являются достаточно сложными с точки зрения управления их структурой. Они содержат четыре компонента (два полимерных блока, сорбированная вода, частицы оксида титана), каждый из которых характеризуется своим уровнем дисперсности и взаимодействует с другими, как по межфазным границам, так и на молекулярном уровне. По этой причине решение задачи перехода от простых наполненных систем к наноконпозицитам с управляемой морфологией потребует разработки определенной стратегии их конструирования, основанной на детальном анализе специфики множественных взаимодействий [17].

Таким образом, в результате выполненных исследований изучены физико-механические свойства нано-

композитов на основе привитого сополимера хитозана с поливиниловым спиртом и нанодисперсного оксида титана, в которых высокая дисперсность исходного функционального наполнителя сохраняется вплоть до высоких степеней наполнения. Результаты работы имеют важное значение для отработки технологических приемов и способов получения новых биосовместимых и биоразлагаемых композиционных материалов на основе хитозана и синтетических полимеров, представляющих практический интерес как ионообменники и комплексообразователи, разделительные мембраны, упаковочные материалы, пленочные и губчатые перевязочные средства, оболочки для капсулированных лекарственных форм, текстильные волокна и т.д.

Обнаруженная в результате исследований стабилизация уровня молекулярной подвижности в сополимере ПВС/хитозан при введении нанодисперсного TiO_2 является, помимо всего прочего, интересным и перспективным результатом с точки зрения изменения транспортных характеристик модифицированной матрицы. Очевидно, что для данной системы мы имеем существенное изменение свойств полимерной матрицы вследствие специфического взаимодействия наночастица-полимер. ■

Авторы благодарят О. Б. Павлову-Веревкину за предоставление образцов фракционированных зольей TiO_2 для исследований.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 08-03-01074а и 07-03-00812а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang W.F., Zhang M.S., Yin Z., Chen Q. // Appl. Phys. B. 2000. V. 70. № 2. P. 261.
- Wahi R.K., Yu W.W., Liu Y.P., Mejia M.L., Falkner J.C., Nolte W., Colvin V.L. // J. Mol. Catal. A. 2005. V. 242. № 1-2. P. 48.
- Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 186. P. 151.
- Озерин А.Н., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А., Зеленецкий С.Н., Владимиров Л.В., Жорин В.А., Могилевская Е.Л., Чернышенко А.О., Вихорева Г.А. // Патент № 2292354. РФ. опубликовано 27.01.2007.
- Озерин А.Н., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А., Павлова-Веревкина О.Б., Озерина Л.А., Сурин Н.М.; Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 983.
- Роговина С.З., Акопова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 593.
- Никольский О.Г., Пономарев И.И., Перов Н.С., Мартиросов В.А. // Акустич. журнал. 2003. Т. 49. № 6. С. 824.
- JCPDS-International Center for Diffraction Data. 1996. No. 21-1272.
- Pavlova-Verevkin O.B., Chvalun S.N., Politova E.D., Nazarov V.V., Ozerina L.A., Ozerin A.N. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2005. V. 35. № 2. P. 9.
- Mallapragada S.K., Peppas N.A. // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 1996. V. 34. P.1339.
- Dong Y., Ruan Y., Wang H., Zhao Y., Bi D. // Journal of Applied Polymer Science. 2004. V. 93. P. 1556.
- Kim S.J., Shin S.R., Kim S.I // High Performance Polymers. 2002. V. 14. № 14. P. 310.
- Ratto J.A., Hatakeyama T., Blumstein R.B. // Polymer. 1995. V. 36. № 15. P. 2917.
- Урьяш В.Ф. Термодинамика хитина и хитозана, в кн. «Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение». Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука. 2002. С. 124-128.
- Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983 С.116.
- Pavlova-Verevkin O.B., Ozerina L.A., Chvalun S.N., Surin N.M., Ozerin A.N. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2008. V. 45. № 2. P. 219.
- Vaia R.A., Maguire J.F. // Chem. Mater. 2007. V. 19. No. 11. P. 2736.