

Том 54, Номер 3

ISSN 0507-5475
Март 2012



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А и Серия Б

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений

Заказ № 74 № 40
г. 2012 № 3-4

НЕ ОБРЕЗАТЬ!



“НАУКА”

УДК 541.64:547.995

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИТОЗАНА С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ В ВОДНОМ КИСЛОМ РАСТВОРЕ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

© 2012 г. В. А. Петрова, Л. А. Нудьга, А. М. Бочек, В. Е. Юдин, И. В. Гофман, В. Ю. Елоховский, И. П. Добровольская

Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 27.04.2011 г.
Принята в печать 26.09.2011 г.

Исследованы реологические свойства растворов хитозана в 2%-ном водном растворе уксусной кислоты с добавками наночастиц монтмориллонита, а также физико-механические свойства и структурная организация полученных на основе хитозана пленочных композитных материалов. Методами кондуктометрии и потенциометрии подтверждено взаимодействие между функциональными группами полимера и зарядами на поверхности нанопластин. Методом рентгеновской дифракции установлено, что наночастицы в пленках находятся в эксфолиированном и интеркалированном состоянии. Введение в матрицу хитозана до 10 мас. % наночастиц модифицированного монтмориллонита приводит к последовательному росту жесткости и к снижению предельной деформации.

Неослабевающий интерес к природным полимерам обусловлен тем, что они извлекаются из возобновляемых источников сырья и являются биodeградируемыми, что очень важно с точки зрения экологической безопасности. К ним относятся такие полисахариды, как целлюлоза, хитин и их производные [1–6]. Наряду с химической модификацией природных полимеров и получением полимерных смесей на их основе в последние годы интенсивно исследуют свойства полимерных композитов с добавками наночастиц разной природы [7–9]. При введении наночастиц в полимерную матрицу могут существенно изменяться деформационно-прочностные характеристики пленок и волокон, барьерные (например, проницаемость через пленки газов), оптические свойства и т.п.

В процессе получения полимерных нанокомпозитов на основе полисахаридов первоначально готовят раствор полимера и суспензию наночастиц, которые затем смешивают в заданных пропорциях. В зависимости от условий приготовления суспензии наночастиц и способа их введения в раствор полисахарида могут быть получены полимерные нанокомпозиты с разными свойствами, в результате чего в опубликованных работах существуют противоречивые выводы о структурной организации наночастиц в полимерной матрице и свойствах композитов.

В работе [10] изучены реологические свойства растворов хитозана в 1%-ном водном растворе уксусной кислоты с добавками монтмориллонита (ММТ), а также структурная организация и термостабильность полученных из этих растворов композитных материалов. Сделан вывод о том, что макромолекулы хитозана не проникают межслоевое пространство нанопластин, однако установлено существование электростатического взаимодействия между положительными (фрагменты макромолекул хитозана) и отрицательными (на поверхности микрочастиц ММТ) зарядами. Другие авторы на основании проведенных исследований растворов хитозана с ММТ композиционных пленок пришли к выводу, что образуется интеркалированная структура ММТ полимерной матрице [11, 12]. В работе [13] изучена структурная организация композитных пленок, в которых хитозан находился в солевой и основной форме. В зависимости от количества видимого минерального наполнителя могут наблюдаться интеркалированные и флокулированные структуры ММТ. В перечисленных работах ММТ предварительно диспергировали при механическом перемешивании в водном растворе уксусной кислоты [10] (растворитель для хитозана) или в дистиллированной воде [11–13], после чего суспензию наночастиц вводили в раствор полимера. Известно, что в воде ММТ набухает и переходит в эксфолиированное состояние при механическом перемешивании суспензии в течение нескольких часов. В уксусной кислоте слоистая

E-mail: bochek@hq.macro.ru (Бочек Александр Михайлович).

структура ММТ не изменяется [14]. Можно полагать, что в водных кислых растворах, в частности в водном растворе уксусной кислоты с $\text{pH} < 5.0$, наночастицы ММТ могут не переходить в эксфолированное состояние, в результате чего в раствор хитозана изначально вводят наночастицы с разной структурной организацией. Также состояние наночастиц в растворе хитозана будет зависеть от того, какой концентрации водный раствор уксусной кислоты использовали в качестве растворителя полимера. Чем больше концентрация кислоты, тем менее активной будет эта система в отношении ММТ.

Для ускорения получения суспензии наночастиц часто применяют ультразвуковое воздействие. В этой связи представляет научный и практический интерес исследование реологических свойств растворов хитозана с добавками ММТ, предварительно диспергированного с помощью ультразвука в разбавленном растворе этого же полимера, а также изучение механических свойств полученных композитов и их структурной организации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления пленок использовали хитозан, выделенный из панцирей крабов (фирма "Биопрогресс", Щелково, Россия) со степенью деацетилирования 0.88 и $M = 17.2 \times 10^4$. Минеральным наполнителем служил гидрофильный монтмориллонит марки Cloisite® Na фирмы "Southern Clay Products, Inc." (США) с катион-обменной емкостью 92.6 мэкв/100 г.

Для проведения сравнительных исследований реологических свойств готовили дисперсии ММТ в воде и 2%-ном водном растворе уксусной кислоты (УК). Суспензии ММТ разной концентрации (1, 3, 5, 6 и 7 мас. %) получали при механическом перемешивании при 20°C в течение 3 ч с последующим диспергированием с помощью ультразвука в течение 1 ч. Обработку ультразвуком осуществляли с помощью УЗ-диспергатора ИЛ 100-6 (Россия).

Модифицированный ММТ получали следующим способом. Навеску ММТ заливали водой и механически перемешивали в течение 3 ч, затем вводили УК в расчете на 2%-ный водный раствор и перемешивали 1 ч. После этого к суспензии добавляли расчетное количество концентрированного (3%) раствора хитозана для получения 0.3%-ного раствора полимера, перемешивали 0.5 ч и подвергали УЗ-воздействию в течение 1 ч. После обработки ультразвуком дисперсия ММТ в разбавленном растворе хитозана остается стабильной в течение длительного времени, в то время как частицы ММТ в водном растворе УК при хранении оседают на дно сосуда. Часть полученной суспензии модифицированного ММТ диализи-

зовали против воды, сушили лиофильно и анализировали структуру продукта. Другую часть использовали для приготовления композитов хитозан-модифицированный ММТ. С этой целью в 3%-ные растворы полимера при механическом перемешивании вводили расчетное количество суспензии модифицированного ММТ и затем разбавляли все системы до одинаковой концентрации полимера (2 мас. %).

Пленки из растворов смесей хитозан-модифицированный ММТ получали методом сухого формования путем нанесения раствора через фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины при 20°C с последующей сушкой при 25°C. Испарение растворителя происходило в течение 2 суток. После этого пленки выдерживали под вакуумом в течение 2 суток для удаления свободной (остаточной) УК из полимерных матриц.

Реологические свойства концентрированных растворов хитозана с добавками наночастиц исследовали с помощью реометра "Physica MCR 301" фирмы "Anton PAAR" в измерительном узле DG26.7-SN4044 (двойной коаксиальный цилиндр).

Электропроводность дисперсий определяли на кондуктометре EC-215 ("Hanna", Германия).

Механические характеристики композиционных пленок изучали при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 ("UTStestsyste", Германия). Растяжение образцов проводили со скоростью 20 мм/мин (100% начальной длины образца в минуту). В процессе испытаний регистрировали диаграмму растяжения образца, по результатам испытаний находили величины модуля упругости E , предела пластичности σ_p , прочности σ_r и предельной деформации до разрушения ϵ_r .

Структуру образцов исследовали методами мало- и большеугловой рентгеновской дифракции на многофункциональном дифрактометре ULTIMA IV фирмы "Rigaku" (Япония). Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение; измерения проводили на отражение, в режиме θ – 2θ . Пакет пленок размером 10×10 мм имел толщину 300 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые течения суспензии ММТ в воде и в 2%-ном водном растворе УК. В воде вязкость суспензий слабо зависит от скорости сдвига, тогда как в водном растворе УК отчетливо наблюдается неньютоновское течение, что указывает на более высокую степень структурированности суспензии ММТ в водном растворе УК. Это может быть связано с тем, что в воде наопластины ММТ при механическом перемешивании переходят в эксфолированное состояние,

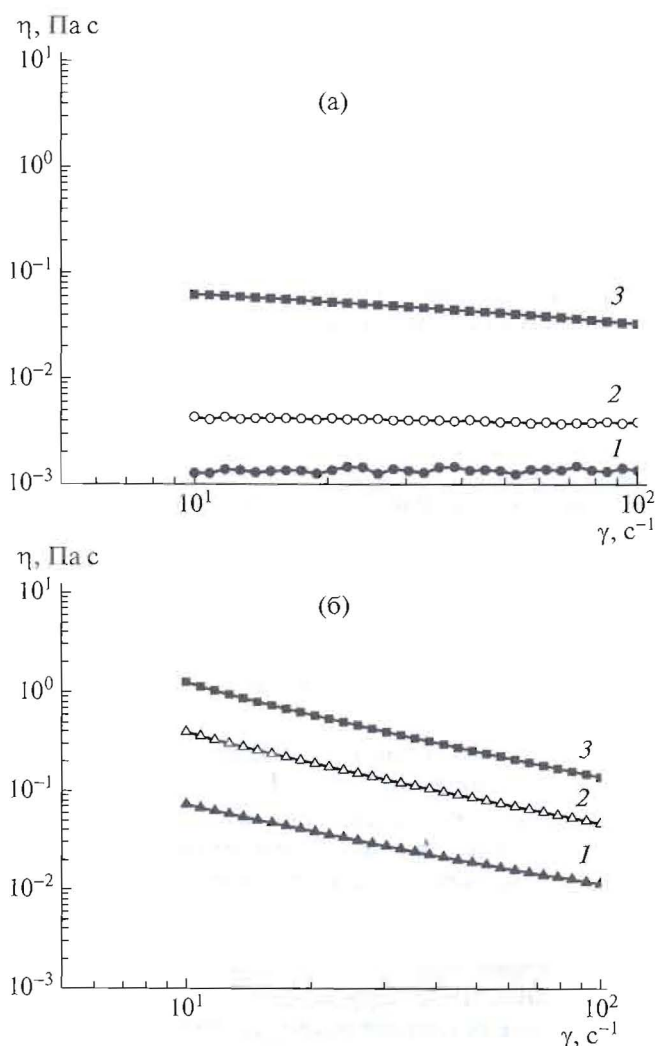


Рис. 1. Зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига для суспензии ММТ в воде (а) и 2%-ном водном растворе УК (б) при 25°C. Концентрации ММТ: 1 (1), 3 (2) и 5 мас. % (3).

тогда как в чистой УК происходит лишь незначительное расширение (интеркаляция) межслоевого пространства нанопластин [14].

При добавлении УК к воде ухудшается способность смешанного растворителя проникать в межслоевое пространство ММТ и соответственно ухудшается сольватирующая способность смешанной системы по отношению к минеральному наполнителю. Можно полагать, что различиями в сольватирующей способности воды и водного раствора УК по отношению к ММТ объясняются существенные различия величин вязкости суспензий и характере их изменения с ростом концентрации наполнителя (рис. 2). В области малых добавок (до 4%) более резкое увеличение вязкости дисперсии ММТ в водном растворе УК по сравнению с дисперсией ММТ в воде может быть связано с тем, что в двух использованных систе-

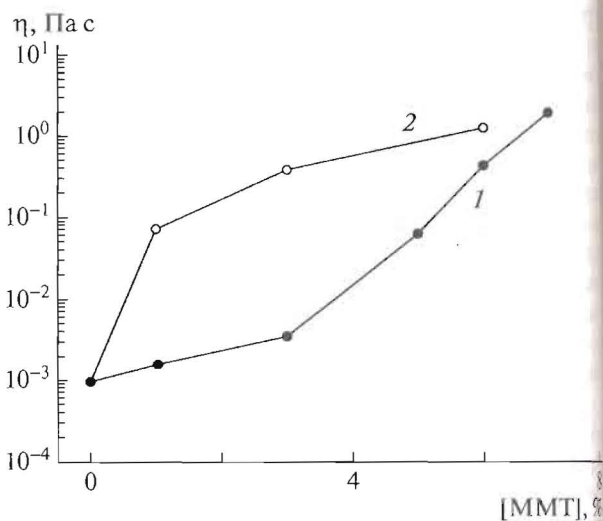


Рис. 2. Зависимость вязкости суспензий ММТ в воде (1) и 2%-ном водном растворе УК (2) при 25°C от концентрации наполнителя. Скорость сдвига $\dot{\gamma} = 10$ с⁻¹.

мах растворителей образуются разные по форме размеру структуры наночастиц, что обусловлено различной сольватирующей способностью растворителей. Подобный характер концентрационной зависимости вязкости наблюдается для концентрированных растворов полимеров в растворителях, различающихся по термодинамическому сродству к полимеру [15].

Для выяснения характера взаимодействия ММТ с макромолекулами хитозана в водном растворе УК были проведены сравнительные исследования изменения рН систем и электропроводности в зависимости от концентрации введенного наполнителя в водном растворе УК и 0.3%-ном растворе полимера. Величина рН раствора хитозана, как и следовало ожидать, больше значения рН водного раствора УК: часть протонов водорода расходуется на взаимодействие с аминогруппами хитозана (рис. 3а). Введение ММТ в водный раствор УК приводит к небольшому монотонному повышению рН, поскольку часть протонов водорода расходуется на взаимодействие с отрицательно заряженными зарядами на поверхности частиц ММТ. В случае 0.3%-ного раствора хитозана наблюдается плато до содержания ММТ 0.1–0.2%. При дальнейшем увеличении концентрации ММТ, как и в случае водного раствора УК значения рН монотонно повышаются. В еще большей степени наблюдаются отличия для двух систем в изменении электропроводности при введении в них ММТ (рис. 3б). В случае водного раствора УК происходит рост электропроводности, обусловленный появлением в растворе дополнительных ионов Na. При введении ММТ в раствор хитозана в интервале концентраций до

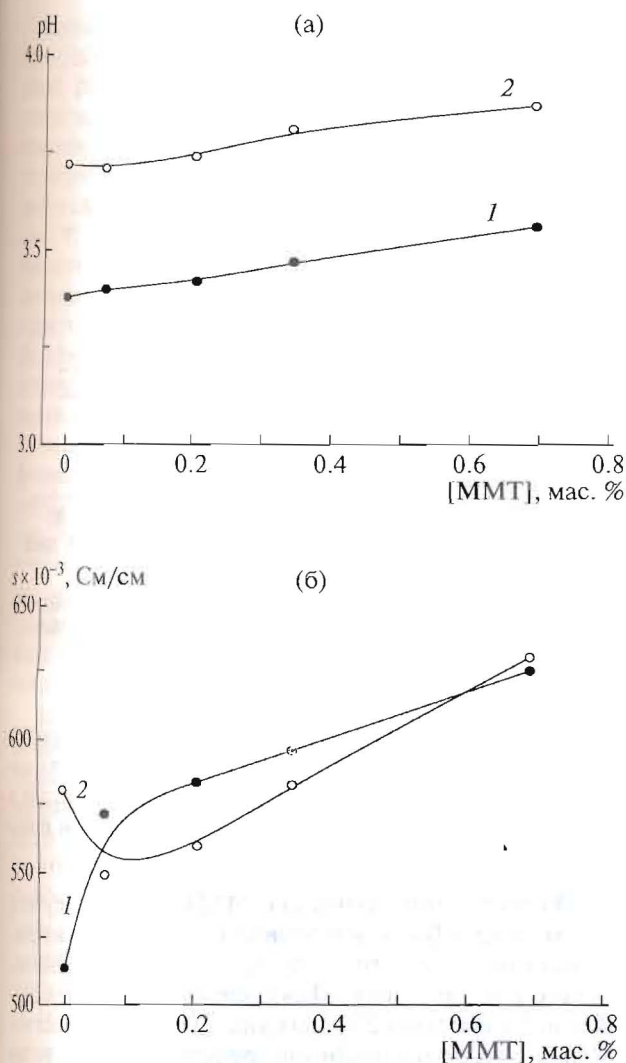


Рис. 3. Зависимости pH (а) и электропроводности S (б) от концентрации введенного ММТ в 2%-ном водном растворе УК (1) и 0.3%-ном растворе хитозана (2) при 25°C.

бавки до 0.2% электропроводность снижается, что может быть объяснено электростатическим взаимодействием положительно заряженных (протонированных) аминогрупп полимера с отрицательными зарядами на поверхности ММТ.

Возможность электростатического взаимодействия между положительно заряженными аминогруппами хитозана и отрицательными зарядами на поверхности наночастиц ММТ согласуется с выводами авторов работ [11, 12]. Взаимодействие также может быть реализовано через образование водородных связей между группами ОН полимера и группами SiO на поверхности пластин [13].

ММТ в исходном состоянии представляет собой микрочастицы, содержащие пакеты базисных алюмосиликатных плоскостей, расстояние

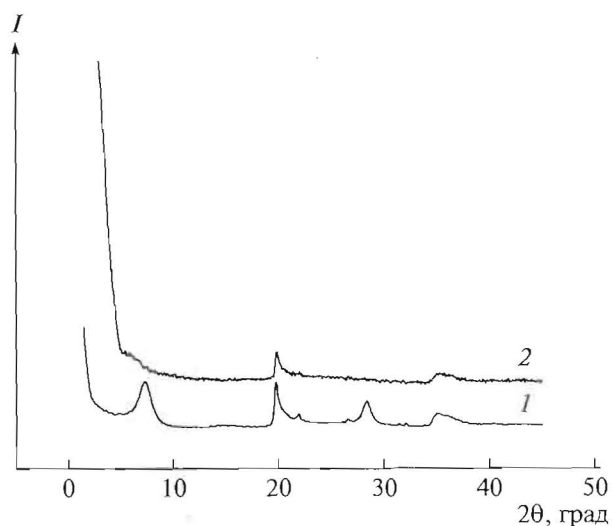


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы исходного (1) и модифицированного ММТ (2).

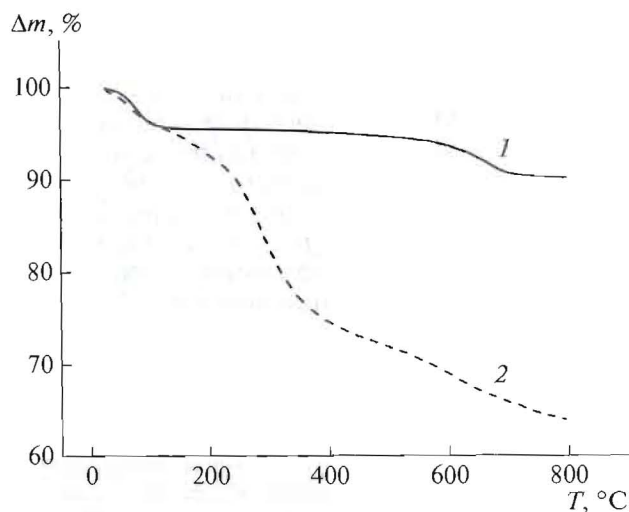


Рис. 5. Кривые ТГА монтмориллонита (1) и модифицированного ММТ (2).

между которыми $d = 1.25$ нм, что следует из наличия рефлекса 001 при угле $2\theta \approx 7.5^\circ$ (рис. 4, кривая 1) на дифрактограмме ММТ. На рентгенодифрактограмме модифицированного ММТ данного рефлекса нет. Это указывает на то, что наночастицы находятся в эксфолиированном состоянии. Отметим, что наблюдается небольшое плечо при $2\theta = 5^\circ$ – 6° (рис. 4, кривая 2). Следовательно, можно утверждать, что основная доля наночастиц находится в эксфолиированном состоянии и небольшая часть — в интеркалированном.

С целью определения количества адсорбированного полимера на поверхности наночастиц был проведен ТГА-анализ исходного и модифицированного ММТ (рис. 5). Образец модифицированного ММТ содержит до 20 мас. % адсорби-

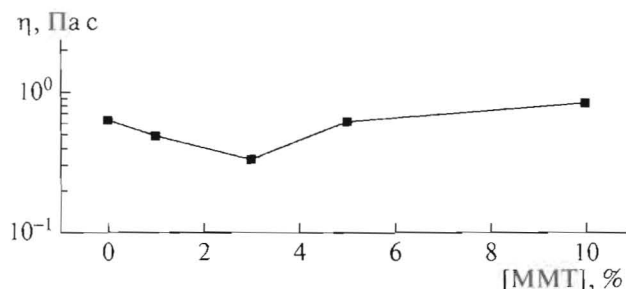


Рис. 6. Зависимость вязкости 2%-ных растворов хитозана от концентрации модифицированного ММТ при 25°C. $\gamma = 10 \text{ с}^{-1}$.

рованного хитозана. Отметим, что если бы интеркаляция нанопластин произошла только благодаря их обработке водным раствором УК, как показано в работе [10], то при прогревании образца не наблюдалась бы такая большая потеря массы. Полученные частицы представляют собой сыпучий белый порошок и легко диспергируются в водном растворе УК.

При введении суспензии наночастиц модифицированного ММТ в концентрированные растворы хитозана происходит аномальное изменение вязкости систем в зависимости от количества наполнителя (рис. 6). Введение модифицированного ММТ до 3% от массы полимера вызывает снижение вязкости. При дальнейшем повышении концентрации модифицированного ММТ наблюдается ожидаемый рост вязкости, связанный с увеличением количества минерального наполнителя.

Уменьшение вязкости растворов и расплавов полимеров при добавлении небольшого количества наночастиц характерно и для других систем [16, 17]. Снижение вязкости авторы опубликованных работ объясняют адсорбцией определенной доли макромолекул полимера на поверхности наночастиц, что приводит к уменьшению средней плотности сетки зацеплений макромолекул в растворе, скольжению покрытых макромолекулами частиц в полимерной матрице в потоке и т.п.

Поскольку в раствор хитозана вводили наночастицы с уже адсорбированными на их поверхности макромолекулами этого же полимера (модифицированный ММТ), объяснять снижение вязкости дополнительной адсорбцией макромолекул хитозана на поверхности частиц, на наш взгляд, некорректно. Можно полагать, что добавление небольшого количества наночастиц модифицированного ММТ нарушает структуру пространственной системы водородных связей и плотность сетки зацеплений макромолекул в растворе, характерных для концентрированного раствора хитозана, которые в свою очередь вносят

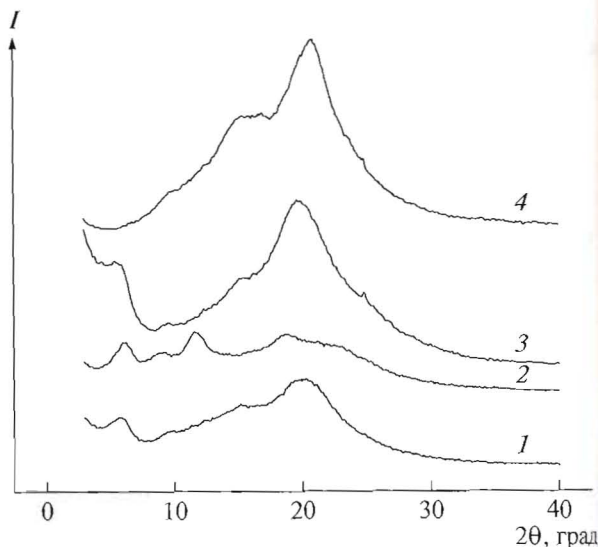


Рис. 7. Рентгенодифрактограммы композитных пленок хитозана с 1 (1), 3 (2) и 5 % модифицированного ММТ (3); 4 — чистый хитозан.

основной вклад в величину вязкости раствора полимера. А при более высоких концентрациях наполнителя уже преобладает влияние количества и размеров наночастиц на течение жидкости в потоке.

Из растворов хитозана с ММТ методом сухого формирования были изготовлены пленки и исследована их структурная организация и механические характеристики. Для пленки хитозана, полученной из водных 2%-ных уксуснокислых растворов, характерно наличие рефлексов при углах $2\theta = 10.2^\circ$, 15° и 20.8° , свидетельствующих о существовании в пленочном образце дефектной, мелкокристаллической структуры (рис. 7, кривая 4).

При введении в хитозановую матрицу 1–3 мас. % модифицированного ММТ изменяется кристаллическая структура хитозана, что следует из видоизменения дифрактограмм композитных пленок. Особенно заметны эти изменения для композита, содержащего 3% модифицированного ММТ (рис. 7, кривая 2). Изменение интенсивности типичных для хитозана рефлексов указывает на существенную перестройку надмолекулярной структуры полимера. Появление рефлексов при углах $2\theta = 8.5^\circ$, 11.9° , 18.5° и 23.5° свидетельствует о преобладании солевой формы полимера. Такая кристаллическая структура образуется при взаимодействии хитозана с УК и характеризуется наличием у протонированных аминогрупп объемных ацетатионов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования структуры хитозановых пленок, сформированных из растворов уксусной и муравьиной кислот [18].

Кроме перечисленных рефлексов появляется базисный рефлекс модифицированного ММТ при углах $2\theta = 6.5^\circ - 7.0^\circ$, интенсивность которого увеличивается по мере возрастания содержания наночастиц в композитах. Интенсивность данного рефлекса существенно больше интенсивности рефлекса в исходном модифицированном ММТ (рис. 4, кривая 2). При введении 5% модифицированного ММТ в хитозановую матрицу резко увеличивается малоугловое рассеяние при $2\theta \leq 3^\circ$ и существенно уменьшается интенсивность рефлекса (001) (рис. 7, кривая 3). Это позволяет предположить, что в пленочном композите, содержащем 5% модифицированного ММТ, наночастицы находятся в интеркалированном и эксфолированном состоянии. Изменение интенсивности рефлекса модифицированного ММТ при $2\theta = 6.5^\circ - 7.0^\circ$ в композиционных пленках и появление малоуглового рефлекса при $2\theta \leq 3^\circ$ указывает на изменение соотношения долей интеркалированных и эксфолированных наночастиц по сравнению со структурой приготовленного модифицированного ММТ.

Зависимости механических характеристик наноконпозиционных пленок от концентрации модифицированного ММТ в композиции приведены на рис. 8. Для удобства оценки модифицирующего действия наночастиц на свойства данной полимерной матрицы концентрационные зависимости E , σ_n и ϵ_p представлены в относительных единицах (текущие значения указанных характеристик отнесены к их величинам для исходной полимерной пленки).

Известно [19–21], что введение ММТ в различные полимерные материалы приводит, как правило, к реализации двух типичных эффектов: последовательному росту жесткости (модуля упругости и предела вынужденной эластичности) и последовательному снижению предельной деформации до разрушения. Второй эффект часто бывает выражен столь сильно, что уже при концентрации наночастиц 10–12 мас. % происходит хрупкое разрушение материала. Именно этим обстоятельством зачастую определяется верхняя граница диапазона концентраций ММТ, при добавлении которых к полимеру могут быть получены материалы, пригодные к практическому использованию.

Оба эффекта реализуются при введении модифицированного ММТ в хитозан, что хорошо видно на рис. 8. Добавление в хитозановую матрицу 10 мас. % модифицированного ММТ вызывает увеличение модуля упругости на 26%. Отметим, что этот показатель не является рекордно высоким – при введении ММТ в полимеры других классов, а также в полисахариды удавалось достичь большего роста жесткости [22]. Однако, оценивая полученные результаты, нужно учитывать специфические особенности пленок из хито-

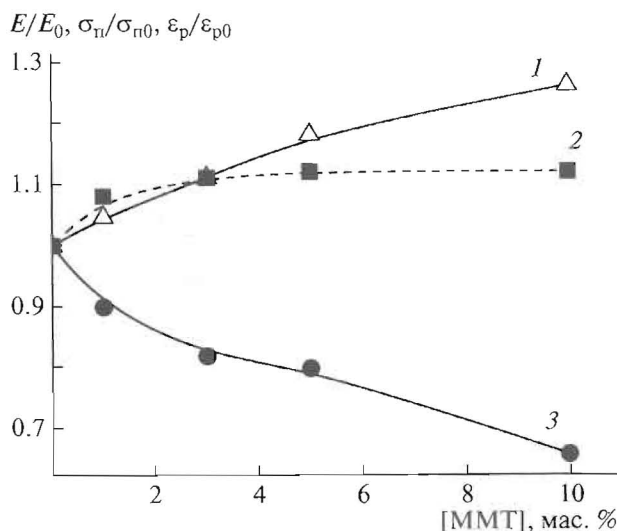


Рис. 8. Зависимости модуля упругости E , (1), предела пластичности σ_n , (2) и предельной деформации до разрушения ϵ_p (3) от концентрации модифицированного ММТ.

зана как матричного полужесткоцепного полимера. Дело в том, что модуль упругости пленок этого материала (5–6 ГПа) уже весьма высок, что определяется строением полисахарида и наличием в нем системы водородных связей. Анализ данных, содержащихся во многих публикациях, позволяет заключить, что для высокомолекулярных матричных полимеров, таких как полигетероарилены, полисахариды, и ряда других систем гетероароматической структуры эффект роста жесткости при введении в них наночастиц выражен слабее, чем для низкомолекулярных матричных полимеров, таких как полиолефины.

Анализируя полученные зависимости, следует, однако, отметить стабильность величины ϵ_p композиционных пленок при повышении содержания в них модифицированного ММТ. Действительно, введение 10% наночастиц (что для композиций на основе ряда других полимерных матриц, изученных ранее [21, 23], приводило к снижению величины ϵ_p в 5–10 раз и даже к получению хрупких пленок) в исследованном материале вызвало уменьшение ϵ_p всего до 0.66 от исходной величины. Данный факт указывает на высокую степень эксфолиации наполнителя в полимерной матрице, достигнутую при изготовлении пленок, и на достаточно сильное взаимодействие функциональных групп полимера с атомами на поверхности нанопластин, что и позволило избежать появления внутренних напряжений на границах раздела фазы полимерной матрицы и частиц наполнителя.

Сравнение деформационных кривых пленок хитозана и композиций хитозан–модифициро-

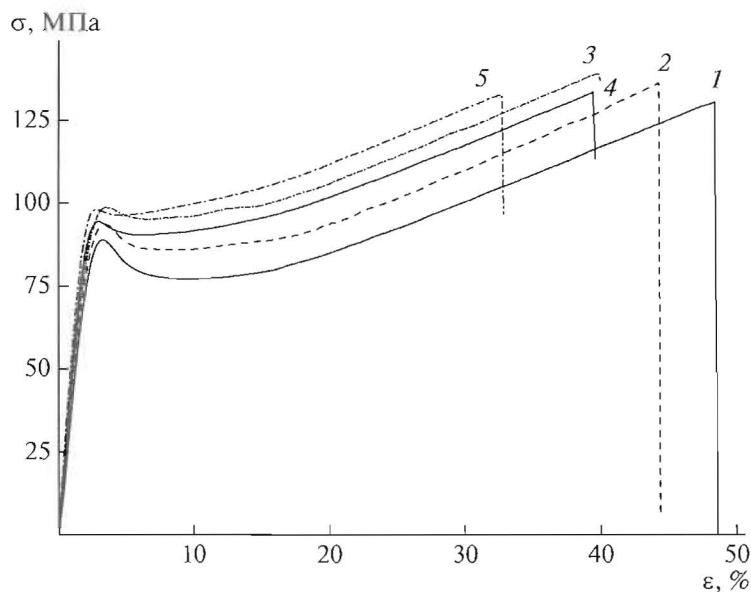


Рис. 9. Деформационные кривые пленок хитозана (1) и нанокomпозиций с содержанием модифицированного ММТ 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 10% (5).

ванный ММТ (рис. 9) свидетельствует о том, что при введении в полимерную матрицу наночастиц в концентрации до 10% не происходит качественных изменений характера деформационных процессов в пленках. Для всех испытанных пленок после перехода через предел вынужденной эластичности, четко выраженный на всех деформационных кривых, наблюдается образование шейки с последующим распространением ее через образец. Однако этот преимущественный механизм деформирования реализуется в ограниченном диапазоне деформаций (до 20%), после чего происходит переход от пластического течения к участку деформационного упрочнения материала. Данный факт указывает на наличие в материале густой сетки межмолекулярных водородных связей.

Следует также отметить, что по мере повышения концентрации наночастиц в материале участок пластического течения на деформационных кривых становится все менее четко выраженным, так что для композиции, содержащей 10% модифицированного ММТ, процесс деформационного упрочнения начинается уже при деформациях менее 10% — практически сразу после реализации предела пластичности. Подобное поведение материала может рассматриваться как свидетельство дополнительного усиления системы межмолекулярных связей по мере роста концентрации наночастиц в композиции.

Таким образом, с помощью методов потенциометрии и кондуктометрии показано, что при добавлении в растворы хитозана наночастиц модифицированного ММТ наблюдается взаимодей-

ствие между положительно заряженными (протонированными) аминогруппами макромолекул полисахарида с отрицательными зарядами на поверхности нанопластин. В композиционных пленках наночастицы модифицированного ММТ находятся в эксфолиированном и интеркалированном состояниях.

При введении до 3 мас. % модифицированного ММТ в раствор хитозана вязкость растворов снижается. Этот эффект объясняется тем, что введение небольшого количества наночастиц модифицированного ММТ нарушает структуру пространственной системы водородных связей (зацеplений), характерную для концентрированного раствора хитозана, которая вносит основной вклад в величину вязкости раствора полимера. При более высоких концентрациях минерального наполнителя в растворе полимера происходит ожидаемое возрастание вязкости систем, обусловленное увеличением количества минерального наполнителя.

Добавление в матрицу хитозана до 10 мас. % наночастиц модифицированного ММТ приводит к последовательному росту жесткости пленок, что проявляется в повышении модуля упругости E и предела вынужденной пластичности σ_n , а также к последовательному снижению предельной деформации до разрушения ϵ_p .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saheb D.N., Jog J.P. // Adv. Polym. Technol. 1999. V. 18. № 4. P. 351.
2. Бочек А.М. // Хим. волокна. 2008. № 3. С. 18.

3. Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 186. P. 151.
4. Нудьга Л.А. // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 141.
5. Yi H., Wu Li-Q., Bentley W.E., Ghodssi R., Rubloff G.W., Culver J.N., Payne G.F. // Biomacromolecules. 2005. V. 6. № 6. P. 2881.
6. Rinaudo M. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 7. P. 603.
7. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867.
8. Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q. (Max), Paul D.R. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. V. 5. № 10. P. 1574.
9. Ray S.S., Bousmina M. // Progr. Mater. Sci. 2005. V. 50. № 8. P. 962.
10. Gunister E., Pestreli D., Cuneit H.U., Atici O., Gungor N. // Carbohydr. Polymers. 2007. V. 67 № 3. P. 358.
11. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 20. P. 3774.
12. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. // Appl. Clay Sci. 2005. V. 28. № 1-4. P. 199.
13. Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. // Polym. Degrad. and Stab. 2005. V. 90. № 1. P. 123.
14. Romero R.B., Leite C.A.P., Goncalves M.C. // Polymer. 2009. V. 50. № 1. P. 161.
15. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / Под ред. А.А. Аскадского. М.: Научный мир, 2007.
16. Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Picken S.J. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 11. С. 2044.
17. Yin H., Mo D., Chen D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2009. V. 47. № 10. P. 945.
18. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Зоткин М.А., Матушкина Н.Н., Герасимов В.И., Зезин С.Б., Оболенкова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2035.
19. Fornes T.D., Yoon P.J., Hunter D.L., Keskkula H., Paul D.R. // Polymer. 2002. V. 43. № 22. P. 5915.
20. Kampeerapappun P., Aht-Ong D., Pentrakoon D., Srikulkit K. // Carbohydr. Polymers. 2007. V. 67. № 2. P. 155.
21. Гофман И.В., Светличный В.М., Юдин В.Е., Добродумов А.В., Диденко А.Л., Абалов И.В., Корыткова Э.Н., Егоров А.И., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 7. С. 1075.
22. Yu L., Li L., Wei'an Z., Yue'e F. // Radiat. Phys. Chem. 2004. V. 69. № 6. P. 467.
23. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Johnston N.J., Smith J.G., Connell Jr.J.W. // Polymer. 2002. V. 43. № 3. P. 813.