

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.64;544.023.2;541.138

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПЛЕНОК ХИТОЗАН/ПОЛИАНИЛИН

© 2021 г. Е. Ю. Розова^{a,*}, З. Ф. Зоолшоев^a, И. С. Курьиндин^a,
Н. Н. Сапрыкина^a, Г. К. Ельяшевич^{a,**}

^a Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: rosova@hq.macro.ru

**e-mail: elyashevich@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 28.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Разработаны методы модификации пленок хитозана электропроводящим полимером — полианилином — на основе процессов полимеризации *in situ*. Получены композиционные системы с различным распределением фазы проводящего полимера в матрице хитозана и его количественным содержанием в композите. Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы структура и морфологические особенности композитов. Проанализированы процессы набухания образцов в средах с различной кислотностью. Исследовано влияние метода модификации на структуру и физико-химические свойства полученных композиционных систем. Показано, что электропроводность, механические и сорбционные свойства композитов зависят как от количества, так и от характера распределения фазы проводящего полимера в матрице хитозана, в то время как величина электромеханического отклика определяется содержанием полианилина в системе.

Ключевые слова: полианилин, хитозан, композиты, электропроводность, прочность, набухание

DOI: 10.31857/S0044453721010258

Прогресс в современной технике связан с развитием методов получения новых материалов, поскольку известные к настоящему времени природные и синтетические соединения уже не отвечают возрастающим требованиям химической технологии и промышленности. Одно из основных направлений в материаловедении — разработка новых композиционных материалов, сочетающих свойства составляющих их компонентов и/или обладающих новыми функциональными свойствами. Особый интерес представляет использование в качестве матриц для таких материалов природных биоразлагаемых полимеров, поскольку они безопасны для окружающей среды и не требуют решения проблем их утилизации [1–4]. Одним из наиболее многообещающих природных полимеров является хитозан благодаря таким его свойствам как биodeградируемость, химическая инертность, биосовместимость, хорошая пленкообразующая способность, низкая стоимость и доступность сырья. Кроме того, его способность к набуханию позволяет использовать его в виде нетоксичных полиэлектролитных гидрогелей в качестве искусственных мускулов, чув-

ствительных к изменению pH, температуры и составу растворителя [5].

В настоящее время одно из перспективных направлений физической химии — разработка электроуправляемых устройств, таких как сенсоры, актуаторы, органические электронные механизмы и т.п. При изготовлении такого рода систем актуальная задача состоит в получении пленочных набухающих, но не растворимых в воде, материалов, демонстрирующих электропроводность и электромеханический отклик (механическую деформацию под действием электрического поля) [6–8]. Известно [9–11], что композиционные системы на основе хитозана проявляют выраженную деформацию в электрическом поле, причем характер и величина деформации зависят от типа и pH электролита, в котором проводится активация. Электромеханический отклик в подобных системах инициируется относительно небольшим потенциалом, а изменение формы (изгиб) образца происходит за счет увеличения его объема вблизи одного из электродов и сжатия вблизи другого.

Важным направлением является использование материалов на основе хитозана в качестве

биосенсоров [12] и средств для доставки лекарств [13]. Однако, сам по себе хитозан обладает низкой проводимостью, что потребовало бы высоких электрических напряжений на управляющих приборах. Композиционные материалы, полученные модификацией матрицы хитозана проводящим компонентом, дают возможность повысить чувствительность композита как сенсора. Поведение хитозана в процессе доставки лекарств регулируется его способностью к набуханию в водных средах, а проводимость в этом случае обеспечивает контролируемость процесса. Выбор проводящих полимеров (главным образом, полианилина и полипиррола) для модификации хитозана связан с возможностью получать желаемый материал различными способами, такими как химическая полимеризация, электрополимеризация и смешение, что позволяет в широких пределах варьировать структуру и, как следствие, функциональные свойства композитов.

Проводящие полимеры способны проявлять также электромеханический отклик, обусловленный электрохимически индуцированными конформационными переходами в макромолекулах [14]. Один из перспективных материалов в качестве электроактивного компонента в управляемых устройствах — полианилин, поскольку он обладает рядом исключительных свойств: высокая собственная проводимость ($\sim 5\text{--}10$ См/см), стабильность по отношению к воздействию окружающей среды, простота синтеза и низкая стоимость сырья [15–20].

Однако электропроводящие полисопряженные полимеры, будучи жесткоцепными соединениями, характеризуются низкой пленко- или волокнообразующей способностью, высокой хрупкостью, низкой механической прочностью. Использование пленок хитозана в качестве матрицы для проведения синтеза электропроводящего полимера — перспективное направление, так как дает возможность в композиционной системе хитозан/полианилин (ХИТ/ПАНИ) соединить свойства обоих компонентов и получить материал, обладающий одновременно электроактивностью, способностью к набуханию, механической прочностью и эластичностью.

Ранее был выполнен ряд работ по получению композитов с помощью модификации хитозана полианилином различными методами. В работе [21] такие образцы были получены химической полимеризацией анилина в растворе хитозана, охарактеризована их структура и термостабильность с помощью ДСК, термогравиметрии, ИК- и УФ-спектроскопии. Электропроводность композитов не превышала 10^{-4} См/см, но могла быть увеличена формированием пространственно непрерывной фазы проводящего компонента в объеме композита.

В работе [22] композиты хитозан/полианилин были получены методом смешения растворов полианилина и хитозана с последующим отливом пленок. Авторам удалось достичь очень высокого содержания ПАНИ в смеси (до 50%), но при этом объемная проводимость образцов была очень низкой (10^{-11} См/см). Было проведено дополнительное допирование приготовленных пленок раствором соляной кислоты, которое повысило проводимость на 6 порядков, но привело к значительному ухудшению механических свойств — падению прочности и модуля упругости.

В работе [23] модификация пленок хитозана полианилином была проведена с целью преодолеть недостатки хитозановых пленок как биодegradуемых антимикробных упаковочных материалов, а именно, ухудшение их механических свойств под действием воды и влажных сред, хрупкость, низкая термическая устойчивость. Авторы отмечают, что при добавлении ПАНИ повышается антимикробная активность, увеличиваются прочность и модуль упругости пленок, а также снижается их электрическое сопротивление. В то же время присутствие жесткоцепного ПАНИ естественным образом приводит к возрастанию хрупкости образцов — падению разрывного удлинения до 1–2%.

Таким образом, повышение проводимости, определяемой методом получения и структурой композита, остается актуальной задачей, так как от нее зависит эффективность работы управляющих устройств и биосенсоров.

Цель данного исследования — разработка новых методов получения пленок хитозана, модифицированных полианилином, способных к набуханию в средах с различными рН и обладающих электроактивностью при сохранении механической прочности и эластичности. В задачу входило исследование обратимости процесса набухания композитов хитозан/ПАНИ и их сорбционных свойств в зависимости от способа модификации их поверхности (ранее эти свойства, а также электромеханический отклик, не изучались другими авторами для подобных систем), определение морфологической структуры и установление влияния способа ее формирования на функциональные характеристики полученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционных образцов ХИТ/ПАНИ были разработаны два метода (методы I и II), основанные на процессе полимеризации анилина на пленках хитозана. В работе использовали хитозан фирмы Aldrich Chemical Company, Inc, (США) с $M_w = 2.5 \times 10^5$.

Матричные пленки хитозана отливали на стекле из 1.5%-го раствора хитозана в 2%-й уксус-

ной кислоте. Раствор готовили при комнатной температуре в режиме постоянного перемешивания в течение 1 суток. Полученный раствор отливали на стеклянную подложку и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 1 недели. Затем пленки снимали со стекла и сушили в свободном состоянии под вакуумом в течение 1 суток для удаления остатков влаги.

При получении по методу I (одностадийному) пленку хитозана помещали непосредственно в полимеризационную смесь сразу после смешивания растворов окислителя (0.25 М раствор перокси-дисульфата аммония в 1 М HCl) и мономера (0.2 М раствор гидрохлорида анилина в 1 М HCl) и выдерживали в течение 1 суток. После этого образцы извлекали из полимеризационной среды и промывали до полного удаления гомополимера с поверхности композита, высушивали на воздухе, а затем под вакуумом до постоянной массы.

Метод II (двухстадийный) включал в себя следующие стадии: набухание исходной пленки хитозана в растворе окислителя и затем выдерживание набухшей пленки в растворе мономера. Для этого исходную (матричную) пленку хитозана погружали в 0.25 М раствор окислителя – перокси-дисульфата аммония в 1 М HCl и выдерживали в нем 30 мин, затем набухший образец помещали в 0.2 М раствор мономера анилина в 1 М HCl на 24 ч. Полученный композит извлекали из полимеризационной среды, промывали до полного удаления остатков гомополимера. После этого сушили сначала на воздухе, затем под вакуумом.

Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе SUPRA-55VP (ZEISS, Германия). Поперечные сечения пленок (сколы) получали методом хрупкого разрушения при раскалывании их в жидком азоте.

Исследование механических свойств проводили при комнатной температуре на разрывной машине 2166 P-5 (“Точприбор”, Иваново). Исходные (“сухие”) и набухшие в парах воды до равновесного состояния пленочные образцы хитозана и композитов ХИТ/ПАНИ длиной 20 мм и шириной 2 мм подвергали одноосному растяжению со скоростью 20 мм/мин. Механические характеристики (модуль упругости, разрывное напряжение и относительную деформацию при разрыве) определяли по кривым напряжение–деформация. При расчете модуля упругости использовали область малых деформаций (до 3%), в которой зависимость напряжения от деформации близка к линейной (область упругих деформаций). Проводили не менее 5 измерений, разброс значений которых не превышал 10% от рассчитанных величин.

Изучение процессов набухания пленок ХИТ/ПАНИ, полученных указанными выше способами, проводили в растворах 2 М NaCl, 1 М

NaOH и 0.1 М HCl. Равновесную степень набухания Q (г/г) рассчитывали по формуле:

$$Q = (m_{\text{eq}} - m_{\text{ini}})/m_{\text{ini}},$$

где m_{eq} – масса образца по достижении равновесной степени набухания, m_{ini} – масса исходного образца.

Для оценки обратимости процесса набухания образцы ХИТ/ПАНИ после достижения равновесной степени набухания высушивали на воздухе, контролируя изменение их массы во времени (X). Для полного удаления растворителя, образцы выдерживали под вакуумом в течение 1 суток. Изменение массы рассчитывали по формуле:

$$X = [(m_{\text{dr}} - m_{\text{ini}})/m_{\text{ini}}] \times 100\%,$$

где m_{dr} – масса высушенного образца, m_{ini} – масса исходного образца.

Электрические свойства композиционных систем характеризовали проводимостью, которую измеряли при комнатной температуре стандартным четырехточечным методом Ван-дер-По с помощью потенциостата Р-30 (“Элинс”, Россия).

Электромеханический отклик образцов исследовали в среде электролита (2 М водный раствор NaCl) с использованием специально сконструированной ячейки. Образец, набухший до равновесного состояния, помещали в электролит в пространство между парой стеклоуглеродных пластин – электродов, находящихся на расстоянии 10 мм от образца. Электроды присоединяли к лабораторному блоку питания HY5002 (“Mastech”, Китай). На образцы подавали постоянное напряжение 1 В и фиксировали их изгибную деформацию с помощью видеорегистрации. Изгибную деформацию определяли как угол между исходным вертикальным положением образца и положением после достижения равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведение модификации пленок хитозана проводящим ПАНИ двумя разными способами позволило получить композиты ХИТ/ПАНИ с различным характером распределения проводящей фазы в композите. Измерения показали, что более высокое количество ПАНИ (10%) содержали образцы, полученные методом II. В этом случае исходная пленка хитозана сначала набухала в растворе окислителя, что позволяло раствору не только смочить поверхность пленки, но и проникнуть в глубину матрицы, а затем шла полимеризация анилина в матрице хитозана, набухшей в растворе окислителя. Следовательно, реакция полимеризации проходила во всем объеме, занятом мономером, и слой ПАНИ образовывался как на поверхности пленки, так и в части объема матрицы, содержащей мономер. При использова-

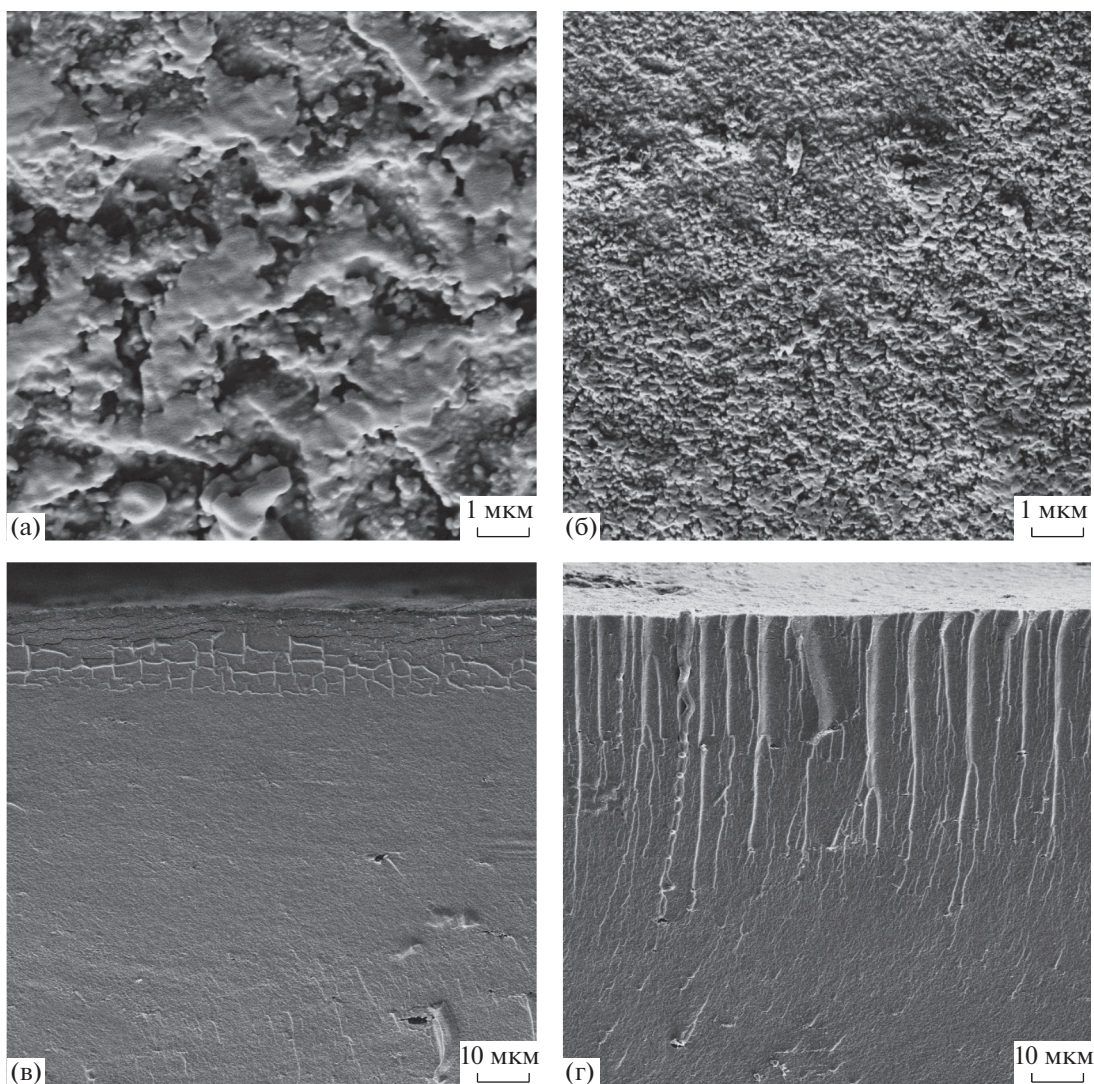


Рис. 1. Электронно-микроскопические картины поверхности (а, б) и скола (в, г) образцов ХИТ/ПАНИ, полученных методами I (а, в) и II (б, г).

нии метода I пленку хитозана помещали непосредственно в полимеризационную смесь, и реакция полимеризации шла только на поверхности пленки, что приводило к образованию однородного, но достаточно тонкого слоя ПАНИ и, соответственно, меньшему содержанию ПАНИ в композите ХИТ/ПАНИ-I (6%), чем в ХИТ/ПАНИ-II.

Морфология и электропроводность композитов ХИТ/ПАНИ

Морфологическая структура композитов и расположение в них проводящего компонента видны на электронно-микроскопических (СЭМ) снимках образцов ХИТ/ПАНИ. На рис. 1 представлены картины поверхности и поперечного сечения (скола) композитов, полученных использованными методами. Поверхность образца

ХИТ/ПАНИ-II состоит из частиц ПАНИ чешуйчатой формы с размерами 50–100 нм, полимеризованного в матрице набухшего хитозана. На поверхности композитов ХИТ/ПАНИ-I видны крупные, связанные между собой образования микронного размера, имеющие характерную для проводящего ПАНИ морфологию. Пространство между ними заполнено более мелкими частицами, по форме аналогичными морфологическим образованиям, встроенным в матрицу хитозана в образцах ХИТ/ПАНИ-II.

На микрофотографиях скола видно, что композиционные системы ХИТ/ПАНИ-I содержат слой ПАНИ только на поверхности пленки хитозана, в то время как в композитах ХИТ/ПАНИ-II он образуется не только на поверхности пленки, но и в прилегающей к поверхности части объема с высокой степенью ее заполнения.

Морфологические особенности структуры проводящей фазы ПАНИ в композитах, полученных разными методами, определяют различия в электрических свойствах композиционных систем ХИТ/ПАНИ. Измерения показали, что образцы ХИТ/ПАНИ-I содержат меньшее количество проводящего компонента, но при этом они характеризуются более высокой проводимостью, чем пленки ХИТ/ПАНИ-II: величины поверхностной и объемной проводимости составили соответственно 1.32×10^{-1} и 1.5×10^{-5} См/см для ХИТ/ПАНИ-I и 9.4×10^{-2} и 5.0×10^{-6} См/см для ХИТ/ПАНИ-II. Этот результат объясняется тем, что синтез полианилина на высушенной пленке хитозана приводит к формированию пространственно непрерывной фазы ПАНИ и образованию сплошного проводящего покрытия (рис. 1а). В то же время при полимеризации анилина на набухшей пленке хитозана частицы проводящего компонента распределены в среде хитозана, что нарушает связь между элементами проводящей фазы и снижает проводимость композитов ХИТ/ПАНИ-II по сравнению с ХИТ/ПАНИ-I.

Механические характеристики исследуемых образцов

Распределение фазы жесткоцепного ПАНИ в матрице хитозана определяет механические свойства полученных композиционных образцов. Деформационно-прочностные характеристики были рассчитаны из кривых напряжение–деформация для исходных пленок хитозана и композитов в “сухом” состоянии, а также для пленок, набухших в парах воды, поскольку поведение в водных средах – важная характеристика способных к набуханию систем. Данные представлены в табл. 1. Время набухания до равновесного состояния было практически одинаково для всех образцов и составляло ~10 суток.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что формирование тонкого однородного слоя ПАНИ на поверхности исходной пленки в результате полимеризации по методу I приводит к увеличению прочности и модуля упругости композита при незначительном падении разрывного удлинения по сравнению с данными для пленок хитозана. Слой ПАНИ в данном случае играет роль упрочняющей сетки и уменьшает количество дефектов хитозановой пленки вследствие заполнения их полианилином при полимеризации. Для сухих образцов ХИТ/ПАНИ-II наблюдается значительное падение прочности и разрывного удлинения при одновременном возрастании модуля упругости. Формирующийся в результате данного метода модификации слой ПАНИ имеет большую толщину (по сравнению со слоем ПАНИ в образцах ХИТ/ПАНИ-I) и, заполняя приповерхностную часть матричной пленки, вызывает ча-

Таблица 1. Механические свойства композиционных систем ХИТ/ПАНИ в сухом и набухшем состояниях (d – толщина, σ – прочность, E – модуль упругости, ϵ – удлинение при разрыве)

Образец	d , мкм	σ , МПа	E , МПа	ϵ , %
Хитозан	102/136	100/43	3000/1200	8.0/41
ХИТ/ПАНИ-I	121/125	120/54	3700/1800	7.5/23
ХИТ/ПАНИ-II	116/118	85/51	4100/1900	2.5/17

Примечание. В числителе помещены данные для сухих пленок, в знаменателе – для образцов, набухших в парах воды до равновесного состояния.

стичное разрушение ее поверхности, что и приводит к падению прочности и эластичности. Увеличение модуля упругости обоих композитов по сравнению с данными для пленок хитозана происходит в результате введения жесткоцепного компонента, и соответственно связано с количественным его содержанием в композиционной системе.

Измерения, проведенные для набухших образцов (табл. 1), показали, что жесткоцепной ПАНИ оказывает упрочняющее действие на набухшие пленки хитозана. Несмотря на то, что набухание приводит к некоторому снижению механических характеристик по сравнению с этими величинами для сухих пленок (что естественно), все набухшие образцы сохраняют прочность и модуль упругости на достаточно высоком уровне, и при этом они приобретают эластичность: если для сухих пленок разрывное удлинение составляет несколько процентов (табл. 1), то для набухших образцов его величина измеряется десятками процентов, несмотря на присутствие в композите ненабухающего жесткоцепного компонента.

Сорбционные свойства пленок хитозана и композитов ХИТ/ПАНИ

Сорбционные свойства исходных пленок хитозана и композиционных систем ХИТ/ПАНИ были исследованы методом измерения степени набухания в растворах 2 М NaCl, 0.1 М HCl, 1 М NaOH, по кривым кинетики набухания (табл. 2). Время набухания до равновесного состояния составляло 4, 5 и 2 ч для указанных выше сред, соответственно.

Как видно в табл. 2, введение ПАНИ в матрицу хитозана приводит к снижению степени набухания всех композиционных систем, независимо от способа модификации, по сравнению с исходной хитозановой пленкой, что связано с образованием фазы жесткоцепного полимера ПАНИ, оказывающего фиксирующее действие на матрицу. Измерения показали, что равновесные степени на-

Таблица 2. Сорбционные свойства пленок хитозана и композитов ХИТ/ПАНИ в различных средах

Образец	2 М (NaCl)		0.1 М (HCl)		1 М (NaOH)	
	Q, г/г	X, %	Q, г/г	X, %	Q, г/г	X, %
Хитозан	1.5	+13.3	2.5	-17	1.9	-5.7
ХИТ/ПАНИ-I	1.4	+9.8	2.0	-8	1.6	-7.3
ХИТ/ПАНИ-II	1.2	+7.7	1.7	-16	1.4	-13.7

бухания образцов ХИТ/ПАНИ в кислоте выше, чем в растворах соли и щелочи, и зависят от способа их получения. Приведенные в табл. 2 данные показывают, что для пленок, полученных одностадийным методом, наблюдаются более высокие степени набухания, чем для ХИТ/ПАНИ-II. Поскольку основным набухающим компонентом в композитах является хитозан, то его количество и определяет степень набухания – содержание хитозана в ХИТ/ПАНИ-II меньше, чем в ХИТ/ПАНИ-I.

Для полученных композитов была исследована обратимость процессов набухания в средах с разными рН. В табл. 2 приведены изменения массы пленок после высушивания по отношению к массе исходных образцов. Время высушивания для всех образцов в несколько раз превышало время набухания и составляло ~1 сутки.

Как видно в табл. 2, для всех образцов наблюдалось увеличение массы после процесса набухания в растворе соли, что может быть вызвано сорбцией ионов соли хитозаном, о чем свидетельствует уменьшение величины X с понижением доли хитозана в композите. Уменьшение массы образцов в случае сорбции в растворе HCl объясняется известными процессами деструкции хитозана под действием кислоты, что наблюдалось нами ранее [24]. Особенно сильное снижение массы имеет место для образцов ХИТ/ПАНИ-II, в которых матрица хитозана более доступна для кислоты вследствие особенностей структуры слоя, сформированного включением частиц ПАНИ в матрицу хитозана. В то же время в пленках ХИТ/ПАНИ-I, где сплошной слой ПАНИ препятствует доступу кислоты, это снижение выражено значительно слабее. Уменьшение массы образцов, подвергнутых набуханию в растворе щелочи, можно объяснить тем, что в щелочи происходит дедопирование ПАНИ, т.е. переход иона допанта из образца в раствор, поэтому снижение массы тем больше, чем выше содержание ПАНИ в образце. Повторное проведение циклов набухания/контракция показало, что в кислой среде композиты, в отличие от хитозана, демонстрируют полную обратимость указанных процессов, что свидетельствует о стабильности данных си-

стем в этой среде. В остальных растворах на последующем цикле образцы показывают более низкую степень набухания и незначительную потерю массы.

Электромеханический отклик композиционных систем ХИТ/ПАНИ

Электропроводность композиционных систем ХИТ/ПАНИ и их способность к набуханию в электролитах позволяют наблюдать в них электромеханический отклик. В данной работе в качестве электролита использовали водный раствор NaCl. Выбор электролита основывался на предварительно проведенных экспериментах, которые показали, что электромеханический отклик, а именно, угол отклонения, достигает более высоких значений в нейтральной среде, чем в кислоте, и характеризуется более высокой скоростью проявления эффекта.

Электромеханический отклик был определен для образцов, достигших равновесного набухания в используемом растворе. Измерения показали, что при включении электрического поля образцы демонстрируют изгибную деформацию в сторону положительного электрода (анода) (рис. 2). В проведенном эксперименте для образцов, полученных двухстадийным методом, наблюдается более высокое значение угла изгиба (35°); чем для образцов ХИТ/ПАНИ-I (20°). Данные результаты свидетельствуют о том, что хотя композиты ХИТ/ПАНИ, полученные методом I, характеризуются более высокими значениями электропроводности, величина электромеханического отклика определяется содержанием проводящего полимера в композите, которое в ХИТ/ПАНИ-II выше, чем в ХИТ/ПАНИ-I (10 и 6% соответственно).

Существенно отметить, что электромеханический отклик в полученных композитах проявляется уже при приложении очень низких напряжений (1 В); при увеличении напряжения до 2.5 В угол отклонения достигает значения 43°.

Таким образом, разработаны методы модификации пленок природного полисахарида (хитозана) введением в них электропроводящего компонента, обладающих способностью к деформации под действием электрического поля. Проведенные исследования показали, что композиты, полученные одностадийным методом, обладают наилучшим комплексом физико-механических свойств (электропроводность, механическая прочность и эластичность, сорбционная способность) благодаря морфологическим особенностям их структуры. В то же время образцы, полученные двухстадийным методом, демонстрируют более высокую величину электромеханического отклика вследствие содержания в них большей

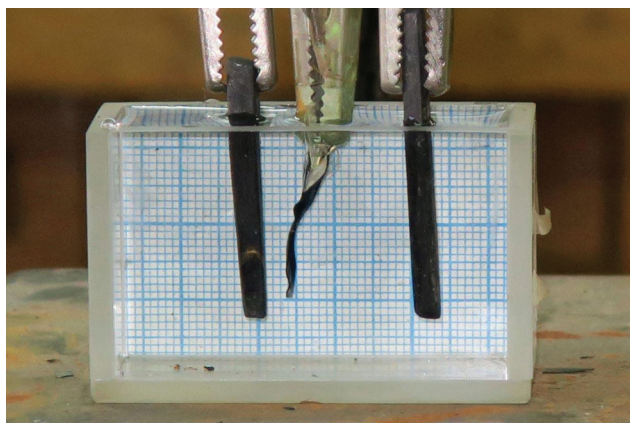


Рис. 2. Измерительная ячейка для определения электромеханического отклика.

доли проводящего компонента. Данные материалы ХИТ/ПАНИ могут быть использованы в системах управляемой подачи функционального вещества, предварительно иммобилизованного в их объеме, а также в мини- и микрогабаритных исполнительных устройствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khairkar S.R., Raut A.R.* // Amer. J. Materials Science and Engineering. 2014. V. 2. № 4. P. 62. <https://doi.org/10.12691/ajmse-2-4-3>
2. *Yang J., Hou J., Zhu W. et al.* // Synth. Met. 1996. V. 80. № 3. P.283.
3. *Majeti N.V., Kumar R.* // Reactive & Functional polymer. 2000. V. 46. P. 1.
4. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
5. *Kim S.J., Yoon S.G., Kim I.Y., Kim S.I.* // J. Applied Polymer Science. 2004. V. 91. P. 2876.
6. *Sun S., Mak A.F.T.* // J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2001. V. 39. P. 236.
7. *Дмитриев И.Ю., Иванов В.П., Боброва Н.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1472.
8. *Osada Y., Gong J.* // Prog. Polym. Sci. 1993. V. 18. P. 187.
9. *Kim S.J., Kim M.S., Shin S.R. et al.* // Smart Material Structure. 2005. V. 14. P. 889.
10. *He Q., Yu M., Xu Y. et al.* // Smart Material Structure. 2015. V. 24. P. 065026
11. *Altinkaya E., Seki Y.S., Yilmaz O.C. et al.* // Composites Science and Technology. 2016. V. 129. P. 108.
12. *Tsai Y., Chen S., Liaw H.W.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2007. V. 125. P. 474.
13. *Nunthanid J., Laungtana-anan M., Sriamornsak P. et al.* // J. Controlled Release. 2004. V. 99. P. 15.
14. *Otero T.F.* // Polymer Reviews. 2013. V. 53. № 3. P. 311.
15. *Skotheim T.A.* Handbook of Conducting Polymers. Second Edition. New York: Marcel Dekker Inc., 1997. 1120 p.
16. *Ельяшевич Г.К., Смирнов М.А.* // Высокомолекул. соед. 2012. Т. 54А. № 11. С. 1675.
17. *Gok A., Sari B., Talu M.* // Synthetic Metals. 2004. V. 142. P. 41.
18. *Gamgopadhyay R., De A., Ghosh G.* // Ibid. 2001. V. 123. P. 21.
19. *Cho M.S., Park S.Y., Hwang J.Y., Choi H.J.* // Materials Science and Engineering C. 2004. V. 24. P. 15.
20. *Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu.* // Polym. for Advanced Technologies. 2002. V. 13. № 10–12. P. 725.
21. *Yavuz A.G., Uygun A., Bhethanabotla V.R.* // Carbohydrate Polymers. 2009. V. 75. P. 448.
22. *Thanpitcha T., Sirivat A., Jamieson A.M., Rujiravanit R.* // Ibid. 2006. V. 64. P. 560.
23. *Mohammadi B., Pirsas S., Alizadeh M.* // Polymers and Polymer Composites. 2019. P. 1. [journals.sagepub.com/home/ppc](https://doi.org/10.1177/0967391119851439) <https://doi.org/10.1177/0967391119851439>
24. *Belnikevich N., Rosova E., Malakhova I. et al.* // J. Research Updates in Polymer Science. 2016. V. 5. № 2. P. 80.