

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ И БИОДЕСТРУКТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА С ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТОМ

© 2020 г. Н. Н. Смирнова^{а,*}, А. В. Маркин^а, О. Н. Смирнова^а, В. Ф. Смирнов^а, А. В. Князев^а

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 23.08.2019 г.

После доработки 23.08.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Впервые методами дифференциальной сканирующей калориметрии в области 250–510 К и термогравиметрии в области 300–850 К проведен термический анализ образцов блок-сополимера хитозана с полиметилакрилатом после воздействия на него электромагнитного поля, ультрафиолетового излучения, ультразвука и биодеструкторов. Впервые показано, что совместное воздействие физических факторов и биодеструкторов вызывает изменение физико-химических свойств: температур физических превращений, температур начала термодеструкции и характера термораспада.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, блок-сополимер хитозана с полиметилакрилатом, температура расстеклования

DOI: 10.31857/S0044453720060254

Биологические свойства полимеров разнообразны, их способность противостоять воздействию живых организмов определяет их биостойкость, а биоразлагаемость характеризует их легкую утилизацию, что очень важно для защиты окружающей среды от воздействий на нее загрязнений и отходов производств [1–3]. Большие перспективы в этом направлении связывают с созданием на основе синтетических и природных полимеров биоразлагаемых, биоразлагаемых–биосовместимых (со)полимеров и композитов [4–6]. В последние десятилетия неуклонно растет производство синтетических полимеров, в частности, акриловых, их утилизация является чрезвычайно важной экологической проблемой [7]. Одним из природных полимеров, который может быть использован при создании биоразлагаемых композиций, является хитозан (ХТЗ), получаемый при деацетилировании природного хитина [8]. Он имеет уникальные физиологические и экологические свойства, такие как физиологическая активность при отсутствии токсичности, биоразлагаемость, биосовместимость, доступность и возобновляемость сырьевых источников [8]. В процессе эксплуатации полимерные материалы подвергаются воздействию различных факторов окружающей среды, как климатических так и техногенных, что может приводить к изменению их свойств, а соответственно и изменению их спо-

собности к деструкции под действием биодеструкторов. Для их рационального использования необходимо изучить влияние этих факторов на их физико-химические свойства. В связи с решением этой задачи для выявления воздействия электромагнитного поля (ЭМП), ультрафиолетового излучения (УФ), ультразвука (УЗ) и биодеструкторов (*Aspergillus niger*) на полимеры был выбран блочный сополимер хитозана с полиметилакрилатом (ХТЗ/ПМА) с соотношениями условных звеньев 1:2.4. Термодинамические свойства сополимера с таким же содержанием блоков (теплоемкость, энтальпии сгорания, термодинамические характеристики образования и синтеза) были изучены в работе [9], имеются данные о температурной зависимости теплоемкости, полиметилакрилата (ПМА) [10], хитозана (ХТЗ) [11, 12], а также результаты дифференциального термического анализа образцов хитозана различного происхождения [13], в работах [14–16] было подробно изучено влияние на термические свойства блок-сополимера ХТЗ/ПМА (соотношение звеньев 1:2.5) влажности, низких и высоких температур. Данные о влиянии других физических воздействий на термические свойства сополимера до настоящего времени отсутствуют.

Целью данной работы было изучение влияния природных факторов, а именно ЭМП, УФ, УЗ и гриба биодеструктора *Aspergillus niger* на термиче-

ское поведение блок-сополимера хитозана с полиметилакрилатом (ХТЗ/ПМА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученных образцов. Поскольку известно, что ХТЗ обладает высокоупорядоченной стереорегулярной структурой и свойства его заметно различаются в зависимости от сырья, из которого он выделяется, а также от способов выделения и очистки [8], то для корректности обобщения полученных результатов нами изучены также термодинамические и теплофизические свойства ХТЗ и ПМА, которые были использованы при синтезе изученного ХТЗ/ПМА.

Образец ХТЗ/ПМА получали в водно-уксусном растворе полисахарида (3 мас. %) с концентрацией уксусной кислоты 6 мас. %, при 291–296 К, в течение 24 ч, в процессе радикальной деградации цепей полисахарида под действием иницирующей окислительно-восстановительной системы пероксид водорода–аскорбиновая кислота ($v(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)/v(\text{H}_2\text{O}_2) = 1$ моль, (звено глюкозамина)/ $(\text{H}_2\text{O}_2) = 75$ осново-моль/моль), соотношение $[\text{МА}]/[\text{звено глюкозамина}] = 2.5$ моль/осново-моль). Соотношение звеньев ХТЗ : ПМА в исследуемом блок-сополимере равно 1 : 2.4.

Используемый хитозан (ХТЗ) приобретен в ЗАО “Биопрогресс” Московской обл., его степень деацетилирования (СД) равна 80%, молекулярная масса, определенная вискозиметрически 1.2×10^5 .

Полиметилакрилат (ПМА) получали растворной полимеризацией МА в ацетоне при 333 К в присутствии ДАК (0.5 мас. % от массы мономера) до конверсии 7%. Полимер отделяли трехкратным переосаждением в диэтиловый эфир. Молекулярную массу ПМА ($M_w = 6.0 \times 10^5$) определяли методом гель-проникающей хроматографии при $T = 313$ К на жидкостном хроматографе *Prominence LC-20VP “Shimadzu”*.

Аппаратура и методика измерений. Для определения температур физических превращений в области 200–520 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 *Phoenix* производства фирмы *Netzsch Gerätebau*, Германия. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работах [17, 18]. Калибровку калориметра осуществляли посредством определения в интервале 170–700 К температур и энтальпий плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка (DSC Standard – Set 6.239.2–91.3). Измерения теплофизических характеристик проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона. Установлено, что используемые аппаратура и методика позволяют определять температуры

фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, энтальпий переходов $\pm 1\%$.

Термогравиметрический (ТГ) анализ изученных образцов проводили с помощью термомикровесов TG 209 F1 производства фирмы *Netzsch Gerätebau*, Германия в атмосфере аргона, в области 300–850 К [19]. Термомикровесы TG 209 F1 позволяют фиксировать изменение массы до ± 0.1 мкг. Средняя скорость нагрева тигля с веществом составляла 5 К/мин. Методика проведения ТГ-анализа стандартная, согласно *Netzsch Software Proteus*.

Воздействие на образцы полимерных композиций ультрафиолетового излучения осуществлялось согласно нормативам ГОСТ 28202-89. “Основные методы испытаний на воздействие внешних факторов. Часть 2. Испытания. Испытание Sa: Имитированная солнечная радиация на уровне земной поверхности”. Образцы подвергались воздействию ультрафиолетового облучения (источник УФ-лампа ДБ-30; облученность в эффективном спектральном диапазоне 1.12 Вт/м²) по следующей методике: 24-часовой цикл, состоящий из 4-часовой фазы облучения и 20-часовой темновой фазы и повторяемый 3 раза. Доза облучения по данному методу составила 16.128 кВт/м² за цикл, что приближается к наиболее жестким естественным условиям.

Воздействие на образцы полимерных композиций магнитного поля осуществляли, помещая образцы материала в импульсное магнитное поле. Характеристики поля: пачки из 20 импульсов длительностью 227 мкс с амплитудой 1.5 мТл (что в 30 раз превышает напряженность магнитного поля земли), следующих с частотой 15 Гц. Источник поля: генератор марки VL-2 фирмы *Electro-Biology Inc.*, США. Экспозиция – 120 мин.

Воздействие на образцы полимерных композиций ультразвука осуществлялось при помощи оригинального автономного ультразвукового излучателя (модель “AND” UN-231, Япония) с частотой колебаний 2.5 МГц. Образцы подвергались озвучиванию в течение 20 мин.

В качестве биологического объекта в экспериментах по биоразлагаемости блок-сополимера использовался штамм гриба “*Aspergillus niger*”, который по результатам предыдущих исследований показал наибольшую эффективность для указанного сополимера, кроме того он является наиболее активным биодеградантом широкого круга промышленных и строительных материалов. Исследования проводили в течение 20 недель. Микропеллеты были предоставлены Всероссийской коллекцией микроорганизмов (г. Пушкино Моск. обл.). После этого система инкубировалась в течение 28 суток (4 недели). Суспензия представляла собой раствор сахарозы в воде (соотношение 1 : 15), в котором находились споры *Aspergillus niger*.

На основании исследования физико-механических свойств пленок ХТЗ/ПМА было показано, что при воздействии на пленки ХТЗ/ПМА ультрафиолетового облучения и электромагнитного поля происходит увеличение их прочности с 39 до 46 МПа и деформации с 6 до 15%, в то время как при действии ультразвука физико-механические свойства материала практически не изменяются. При обработке пленочных материалов, предварительно подвергшихся воздействию климатических факторов, микромицетами во всех случаях наблюдается падение физико-механических свойств — разрушающего напряжения и деформации при разрыве, которое свидетельствует о биодеградации полимеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ был проведен для образцов ХТЗ, ПМА, ХТЗ/ПМА, и сополимера ХТЗ/ПМА после воздействия на него УФ, УЗ, ЭМП и биодеструкторов (*Aspergillus terreus*). Нужно отметить, что полученные результаты показали, что все изученные образцы, включающие ХТЗ (ХТЗ, ХТЗ/ПМА до и после воздействия УЗ, УФ, ЭМП и биодеструкторов) содержали адсорбированную воду (3.5–6 мас. %), хорошая адсорбционная способность ХТЗ и его сополимеров отмечалась ранее в статьях [8, 15, 16]. В качестве примера на рис. 1 показаны подробные результаты, полученные при изучении разложения образца ХТЗ/ПМА (рис. 1) в области от 300 до 850 К.

Полученные данные показывают, что уменьшение массы образца происходит в несколько стадий. Так, до $T = 450$ К происходит уменьшение массы образца на 3.5%, что связано с испарением адсорбционной воды, от 450 до 501 К масса образца практически не изменяется, заметная потеря массы обезвоженного ХТЗ/ПМА в среде аргона, связанная с разрушением образца, наблюдается в области температур 501–570 К (16%), далее при увеличении температуры на 50 К потеря массы возрастает на 34% и до 850 К масса образца уменьшается еще на 20%. Таким образом, в инертной среде обезвоженный образец ХТЗ/ПМА термически устойчив вплоть до 501 К, его термическое разложение происходит в три стадии.

Предварительно образец ХТЗ/ПМА был прогрет до 420 К, изотермически выдержан при этой температуре в течении 3 ч для полного удаления адсорбционной воды. Затем, уже для этого образца выполнен повторный анализ. Результаты двух независимых термогравиметрических измерений совпали, если учесть потерю массы адсорбционной воды (первое измерение, рис. 1).

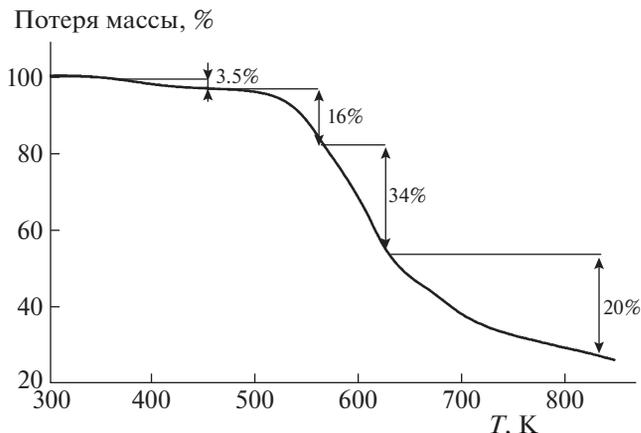


Рис. 1. ТГ-кривая образца ХТЗ/ПМА.

В табл. 1 представлены результаты термогравиметрического анализа образцов ХТЗ, ПМА, ХТЗ/ПМА до и после воздействия на них УЗ, УФ, ЭМП и биодеструкторов (*Aspergillus terreus*). В табл. 1 приведено среднее значение по двум экспериментам. Во всех случаях исключено количество адсорбционной воды.

За температуру начала термодеструкции принята температура при потере массы 2 мас. % обезвоженных образцов, интервалы разложения образцов определены по первой производной зависимости потери массы от времени по методике фирмы *Netzsch Gerätebau*.

Наиболее устойчивым из изученных образцов является ПМА ($T_{\text{дест}} = 587$ К), что соответствует литературным данным [7, 9, 15], $T_{\text{дест}}$ всех остальных образцов, как и следовало ожидать ниже и близки к $T_{\text{дест}}$ хитозана 501 К, однако, если она соответствует и ХТЗ/ПМА, то в результате действия на него УФ и биодеструкторов наблюдается ее незначительное возрастание (503 К), то в случае воздействия УЗ и биодеструкторов она уменьшается на 3 К и наблюдается ее значительное уменьшение в случае действия ЭМП и биодеструкторов, в этом случае уменьшение составляет 21 К. Таким образом, подвергая ХТЗ/ПМА внешним воздействиям, таким как ЭМП и биодеструкторы, можно значительно изменить его термическую устойчивость.

ХТЗ разлагается в два этапа в интервале 501–604 К и 604–850 К, что согласуется с данными работы [20], в ней же указано, что эти стадии проходят с выделением энергии в форме теплоты. ПМА разлагается в две стадии, первая в интервале 587–700 К, где потеря массы составляет 97%, а затем до 850 К происходит потеря всей массы 1.7%. В работе [20] процесс деструкции был изучен методом термического анализа. В ней отмечается, что разложение идет с поглощением энергии в

Таблица 1. Результаты ТГ-исследований образцов ХТЗ, ПМА, ХТЗ/ПМА и ХТЗ/ПМА после воздействия ультразвука, ультрафиолета, электромагнитного поля и биодеграданта

Образец	Δm адсорб. H_2O , мас. %	$T_{\text{дестр}}$, К	Интервалы деструкции, К	Δm сухого образца, мас. %
ХТЗ	5.2	501	501–604	40
			604–850	20
ПМА	–	587	587–700	97
			700–850	1.7
ХТЗ/ПМА	3.5	501	501–578	16
			578–765	34
			765–850	20
ХТЗ/ПМА (УЗ + биодеградант)	4.8	498	498–585	19.7
			585–660	27.5
			660–820	34.3
ХТЗ-ПМА (УФ + биодеградант)	3.6	503	503–580	18.3
			580–653	29.4
			653–733	13.8
			733–840	5
ХТЗ-ПМА (ЭМП + ГР)	6	480	480–570	14.0
			570–660	32.8
			660–740	40.5
			740–850	7.4

форме теплоты, первый эндотермический пик наблюдается при $T_{\text{дест1}} = 599$ К, а второй при $T = 670$ К. Вероятно, несмотря на разный механизм процесса деструкции в интервале 587–700 К.

Деструкция ХТЗ/ПМА происходит в три этапа, переходящих друг в друга (табл. 1). Первый этап (501–578 К) связан, вероятнее всего, с началом разложения блока ХТЗ, затем (578–765 К) продолжает разлагаться, как и блок ХТЗ, так и начинается разложение блока ПМА, в интервале 765–850 К продолжают одновременно разлагаться оба блока.

Полученные нами результаты показали, что процесс разложения ХТЗ/ПМА зависит от воздействия на него УФ, УЗ и ЭМП и “*Aspergillus terreus*” (табл. 1). Так, если в случае с воздействием УЗ и биодеградантов имеется три этапа выраженного разложения, то при действии УФ, ЭМП и биодеградантов количество их увеличивается до четырех. Причем, на первом также происходит предположительно разложение блока ХТЗ, затем процесс разложения усложняется по сравнению с образцом ХТХ/ПМА, не подвергшимся воздействиям.

Таким образом, было установлено, что воздействие на образцы ХТХ/ПМА указанными выше факторами приводит к различным механизмам их термической деструкции.

Результаты ДСК-исследования

Дифференциальный сканирующий анализ был выполнен в области 250–850 К для ХТЗ, ПМА, ХТЗ/ПМА и ХТЗ/ПМА после воздействия УЗ, УФ, ЭМП и биодеградантов. В случае воздействия на ХТЗ/ПМА только УЗ, УФ, ЭМП ДСК исследования были проведены в области от 230 до 330 К для определения температуры расстеклования блока ПМА.

На рис. 2 в качестве примера представлены результаты ДСК исследований ХТЗ. Как было показано методом термогравиметрии, ХТЗ и все образцы изученных ХТЗ/ПМА содержали адсорбционную воду, вследствие чего на первоначальной ДСК-кривой (рис. 2, кривая 1) наблюдается значительный эндо-эффект, связанный с обезвоживанием образца. После нагрева образца до 480 К он изотермически выдерживался при этой температуре около 3 часов для полного обезвоживания, затем охлаждался до 250 К, после чего были выполнены его повторные измерения (рис. 2, кривая 2). Полученные результаты согласуются с литературными данным для ХТЗ с близкой степенью деацетилирования [10], где также наблюдался β -переход при $T_{\beta} = 320$ К и две температуры расстеклования при $T = 347$ К и $T = 413$ К. β -Переход авторы работы [15] объясняют либрацией пиранозных колец вокруг глюкозидной связи, а два температурных интервала расстекло-

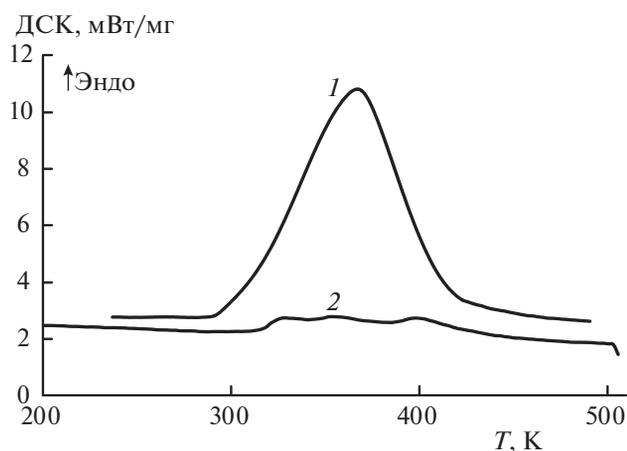


Рис. 2. ДСК-кривые образца ХТЗ: первый прогрев, с содержанием адсорбированной воды (1), второй прогрев, после удаления адсорбированной воды (2).

вания – неоднородной структурой хитозана, который состоит из аморфных и высокоупорядоченных областей [16]. На рис. 3 представлены результаты исследований ПМА, обезвоженных образцов ХТЗ/ПМА до и после воздействия на них УФ, УЗ, ЭМП и биодеградантов. Полученная нами $T_g(\text{ПМА}) = 288 \pm 1 \text{ К}$ хорошо согласуется с литературным значением $T_g(\text{ПМА}) = 285 \pm 1 \text{ К}$ [10].

Во всех случаях на ДСК-кривых сополимеров проявляются переходы, характерные для ХТЗ и ПМА, характеристики которых приведены в табл. 2, в ней также указаны температуры расстеклования блока ПМА в сополимерах при воздействии на них только УЗ, УФ и ЭМП. Полученные результаты показывают, что ХТЗ и ПМА взаимно влияют на температуры физических превращений. Так, $T_g(\text{ПМА})$ в ХТЗ/ПМА уменьшается, также как и $T_\beta(\text{ХТЗ})$, $T_{g1}(\text{ХТЗ})$ не изменяется, $T_{g2}(\text{ХТЗ})$ в ХТЗ/ПМА не проявилось. Интересно отметить, что воздействие всех рассматриваемых

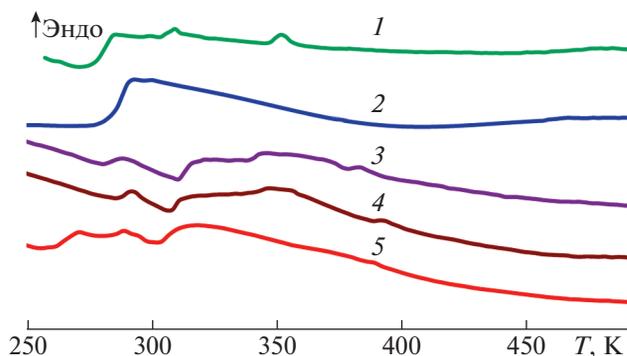


Рис. 3. ДСК-кривые образцов: ХТЗ/ПМА (1), ПМА (2), ХТЗ/ПМА (УФ + биодеградант) (3), ХТЗ/ПМА (ЭМП + биодеградант) (4), ХТЗ/ПМА (УЗ + биодеградант) (5).

физических факторов уменьшает температуру расстеклования блока ПМА в сополимере, что, вероятнее всего, связано с уменьшением их размеров при воздействии УЗ, УФ и ЭМП.

Образцы ХТЗ/ПМА после УЗ, УФ и ЭМП подвергли биодеструкции штаммами *Aspergillus niger* и провели их ДСК-исследования. Температура расстеклования блока ПМА, первоначально уменьшенная при воздействии УЗ, УФ и ЭМП, после биодеструкции увеличилась и стала равной температуре расстеклования исходного ХТЗ/ПМА.

В случае воздействия УЗ- и биодеструкторов появился еще один физический переход с $T_{\text{пер}} = 268 \pm 1 \text{ К}$, что связано с разной структурой ХТЗ/ПМА после воздействия УЗ по сравнению с УФ и ЭМП, а соответственно и разному механизму деструкции блока ПМА под действием биодеградантов.

Для всех образцов ХТЗ/ПМА, повергнутых воздействию указанными выше факторами, $T_\beta(\text{ХТЗ})$ увеличилась. Одной из возможных причин этого является уплотнение структуры аморф-

Таблица 2. Температуры физических переходов в ХТЗ, ПМА, ХТЗ/ПМА, ХТЗ/ПМА после воздействия ультразвука, ультрафиолета, электромагнитного поля и биодеграданта

Образец	m образца, мг	$T_{\text{пер}} \pm 1, \text{ К}$	$T_g(\text{ПМА}) \pm \pm 1, \text{ К}$	$T_\beta(\text{ХТЗ}) \pm \pm 1, \text{ К}$	$T_{g1}(\text{ХТЗ}) \pm \pm 1, \text{ К}$	$T_{g2}(\text{ХТЗ}) \pm \pm 1, \text{ К}$
ХТЗ	30.214	—	—	325	347	390
ПМА	25.254	—	288	—	—	—
ХТЗ/ПМА	21.294	—	284	307	349	—
ХТЗ/ПМА (УЗ)	15.421	—	279	Не определялись		
ХТЗ/ПМА (УЗ + ГР)	18.254	268	286	310	—	386
ХТЗ-ПМА (УФ)	17.458	—	280	Не определялись		
ХТЗ-ПМА (УФ + биодеградант)	17.267	—	285	313	343	381
ХТЗ-ПМА (ЭМП)	12.654	—	279	Не определялись		
ХТЗ-ПМА (ЭМП + биодеградант)	21.874	—	288	310	345	390

ных областей ХТЗ. Напротив, воздействия УФ и ЭМП уменьшают T_{g1} (ХТЗ) и T_{g2} (ХТЗ), что говорит о разрыхлении высокоупорядоченных областей ХТЗ [20].

Таким образом, в работе методами ДСК и термогравиметрии изучено влияние УЗ, УФ, ЭМП и биодеструкторов на термические свойства блок-сополимера ХТЗ/ПМА. Показано, что внешние воздействия оказывают существенное влияние на параметры их физических превращений, начало термодеструкции и характер разложения. Эти изменения необходимо учитывать при промышленном применении ХТЗ/ПМА.

Образцы для изучения предоставлены сотрудниками кафедры ВМС и коллоидной химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского проф. Л.А. Смирновой и д.х.н. А.Е. Мочаловой.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 4.5510.2017/8.9 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vroman I., Tighzert L.* // *Materials*. 2009. № 2. P. 307.
2. *Ahmed S., Ikram S.* Chitosan: derivatives, composites and applications, Beverly: Scrivener Publishing LLC, 2017.
3. *Rinaudo M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2006. V. 31. № 7. P. 603.
4. *Ванников А.В.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 2009. Т. 51. № 4. С. 547.
5. *Daniela Cupelli et al.* // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009. V. 93. № 11. P. 2008.
6. *Riva R., Ragelle H., des Rieux A. et al.* // *Adv. Polym. Sci.* 2011. V. 244. P. 19.
7. *Uryash V.F., Kalashnikov I.N., Smirnova L.A. et al.* // *In Biochemistry and Biotechnology: Research and Development* / Ed. S.D. Varfolomeev, G.E. Zaikov, L.P. Krylova. NY: Nova Sci. Publ. Inc., 2012. P. 119–130.
8. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 119–129.
9. *Смирнова Н.Н., Цветкова Л.Я., Смирнова Л.А. и др.* // *Вестн. Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2012. Т. 5. № 1. С. 82.
10. *Рабинович И.Б., Лебедев Б.В.* // *Труды по химии и химической технологии: Межвуз. сб. Горький: Изд-во ГГУ, 1967. Вып. 2 (18). С. 36.*
11. *Цветкова Л.Я., Новоселова Н.В., Голицын В.П. и др.* // *Журн. хим. термодинамики и термохимии*. 1993. Т. 2. № 1. С. 88.
12. *Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Ларина В.Н. и др.* // *Вестн. Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2007. № 3. С. 98.
13. *Ur'Yash V.F., Larina V.N. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2012. V. 86. № 1. P. 1.
14. *Зотов К.А., Захарова Е.А., Смирнова О.Н. и др.* // *Пластические массы*. 2012. № 4. С. 59.
15. *Uryash V.F., Uryash A.V., Gruzdeva A.E. et al.* // *Physical Organic Chemistry: New Developments* / Ed. Karl T. Burley. NY: Nova Sci. Publ., Inc., 2010. P. 183–265.
16. *Kalashnikov I.N., Uryash V.F., Smirnova L.A. et al.* // *Advances in Chitin Sciences (EUCHIS'11)* / Eds. V. Varlamov, S. Bratskaya, I. Yakovleva, S. Senel. St.-Pb.: Euro. Chit. Soc. Publ., 2011. V. 11. P. 126.
17. *Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.* *Differential Scanning Calorimetry*. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003. 310 p.
18. *Drebushchak V.A.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. V. 79. № 1. P. 213.
19. ASTM E1131-08(2014). Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States, 2014.
20. *Калашников И.Н.* Биодеструкция композиционных материалов на основе хитозана и акриловых полимеров, вызванная микромицетами и факторами климатического старения. Дис. ... к.б.н. Н. Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2013.