

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И НАНОФИБРИЛЛ ХИТИНА

© В. Е. Смирнова¹, Е. Н. Дресвянина^{1,2}, К. А. Колбе³,
Е. Н. Попова¹, Н. Н. Сапрыкина¹, В. Е. Юдин^{1,3}

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. ВО, д. 31

² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
E-mail: VES@hq.macro.ru

Поступила в Редакцию 23 мая 2019 г.

После доработки 26 июня 2019 г.

Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Приготовлены нанокompозитные пленки на основе хитозана и наполнителя в виде нанофибрилл хитина. Исследования морфологии пленок методом сканирующей электронной микроскопии показали равномерное распределение наночастиц наполнителя в объеме пленки, их преимущественно плоскостную ориентацию. Исследовано влияние нанофибрилл хитина на величину модуля упругости, прочностные характеристики, а также скорость термодеструкции пленок. Методом мультиметрического динамического механического анализа оценено влияние содержания хитина на температуру стеклования нанокompозитов. Проведено исследование влияния хитиновых наночастиц, введенных в биорезорбируемую хитозановую матрицу, на гигроскопичность композитных пленок.

Ключевые слова: хитозан; хитин; модуль упругости; температура стеклования; гигроскопичность
DOI: 10.1134/S0044461819110069

Хитозан является производным природного полисахарида хитина. Благодаря таким свойствам, как биорезорбируемость, антибактериальная, антивирусная активность и высокая биосовместимость, хитозан может быть использован в тканевой инженерии при изготовлении матриц-подложек для культивирования и трансплантации клеточной субстанции [1–4].

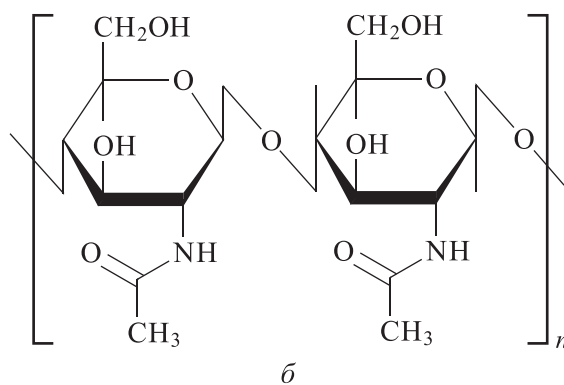
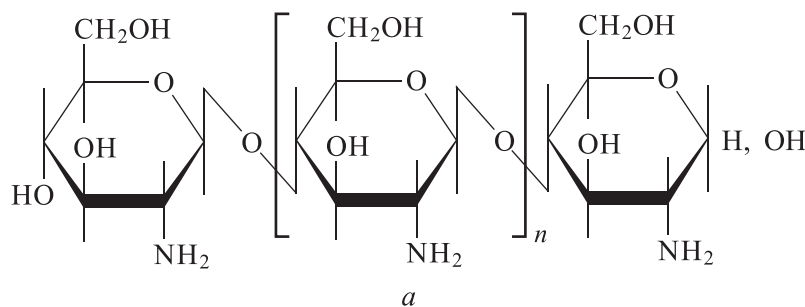
В зависимости от способа получения материалы из хитозана могут существовать в двух полиморфных модификациях: полиоснования (основная, О-форма) или поликатиона (солевая, С-форма). При изготовлении материалов для клеточных технологий и тканеинженерных препаратов, предполагающих их использование в водных и жидких средах, применяют обычно материалы из хитозана в О-форме. Для таких материалов характерна более высокая влагостойкость по сравнению с С-формой, они обладают более низ-

кой сорбционной способностью по отношению к воде, в то время как материалы из хитозана в С-форме легко растворяются в воде или интенсивно набухают [5, 6]. Материалы, полученные из раствора хитозана в кислотах, в частности из раствора уксусной кислоты путем испарения растворителя, соответствуют солевой форме, содержат ацетатные группы и протонированные группы $-\text{NH}_3^+$. Для перевода хитозана в О-форму свежесформованные материалы обрабатывают щелочными растворами.

Сорбционные свойства материалов характеризуют их способность поглощать воду и водяные пары, а также отдавать их в окружающую среду. При этом поглощение жидкости приводит к увеличению массы, изменению структуры и снижению прочностных и упругих характеристик полимерных материалов. Это может негативно отразиться на результатах экспери-

ментов при использовании хитозановых матриц в качестве подложек для пролиферации на них клеточных культур. Для повышения влагостойкости волокон, пленок и блочных образцов из хитозана используют их обработку сшивающими агентами глутаровым альдегидом, моно- и диглицидиловым эфиром олигоэтиленоксида, додецилсульфатом натрия [7–9]. Этот способ несет большую экологическую нагрузку, требует специального оборудования и защитных средств для персонала, а также повышает токсичность разрабатываемых материалов.

Одним из способов регулирования свойств получаемых материалов может быть их модификация наночастицами различной природы и морфологии и создание композитных материалов [1]. Основными требованиями к наполнителю являются его совместимость с полимерной матрицей, биосовместимость и способность к биорезорбции. В качестве такого наполнителя можно использовать полисахарид хитин. Структурные формулы хитозана (а), хитина (б) приведены ниже:



Хитин является биосовместимым и биоразлагаемым полимером и может применяться в качестве матричного материала [10]. В работе [11] подробно изучена структура наночастиц хитина. Наночастицы представляют собой кристаллические анизодиаметричные частицы шириной 25 нм и длиной 400–500 нм. В работах [12–14] приведены результаты исследования взаимодействия хитозана с наночастицами хитина. Методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, а также методом молекулярной динамики показано, что наибольшая величина энергии взаимодействия наночастиц хитина с макромолекулами хитозана наблюдалась при параллельном расположении молекул хитозана относительно оси наночастиц хитина. При формировании волокон по мокрому способу введение наночастиц в количестве до 1% способствует повышению механических характеристик волокон, что связано с ориентацией

макромолекул хитозана на поверхности наночастиц хитина [14].

Для используемых в тканевой инженерии объектов очень важны их механические характеристики, так как они отвечают за способность противодействовать растяжению, сжатию, а также сопротивляться разрушениям под действием нагрузок из внешней среды, которые имеют место при культивировании и трансплантации клеточного материала. Получение материалов из хитозана и применение их в качестве материалов для клеточных технологий и тканевой инженерии включают также термическое воздействие на хитозан в широком интервале температур. В частности, хранение тканевой инженерии препаратов, состоящих из полимерной матрицы и культивированных на ней стволовых или соматических клеток, происходит в жидком азоте, а для стерилизации хитозановых объектов необходимо вы-

сокотемпературное воздействие. Повышение температуры сопровождается увеличением подвижности макромолекул полимера, достигается размораживающие сегментальной подвижности, переход в высокоэластическое состояние, что соответствует температуре стеклования (T_g).

Определению T_g хитозана посвящен ряд работ [13, 15, 16]. В работе [13] показано, что T_g для пленок как в солевой, так и в основной формах находится в интервале температур 245–260°C, температура термодеструкции хитозана составляет 285–295°C. Данные о термических свойствах композитных материалов на основе хитозана, модифицированных наночитинами, в литературе отсутствуют.

Таким образом, при использовании хитозановых материалов в тканевой инженерии устанавливаются определенные требования к их свойствам. Исследование механических и термических свойств композитных пленок представляет интерес для получения матриц, используемых в тканевой инженерии и трансплантологии.

Задачей настоящей работы являлось исследование влияния массового содержания наночитина на термомеханические и гигроскопические свойства композитных пленочных материалов на основе хитозана.

Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали хитозан фирмы Sigma-Aldrich (medium molecular weight, Исландия) со степенью деацетилирования 80%. Степень деацетилирования значительно влияет на биосовместимость и биodeградируемость хитозана [17]. В работе были использованы наночитины производства MaviSud (Италия), находящиеся в составе водной суспензии концентрацией 13.7 мг·мл⁻¹.

Наночитины диспергировались в водной суспензии с помощью ультразвукового генератора ИЛ-10-0,63 в течение 30 мин на частоте 23 кГц. К приготовленной таким образом суспензии добавляли хитозан в количествах, необходимых для содержания наночитина по отношению к хитозану 0, 0.5, 1, 5, 10, 20 мас%. Приготовленные суспензии перемешивали на лабораторной мешалке ИКА RW 16 basic в течение 40 мин для набухания хитозана, а для его полного растворения добавляли уксусную кислоту в таком количестве, чтобы ее концентрация в растворе составляла 2%. Полученные растворы диспергировали на лабораторном высокоскоростном турбулентном смесителе Silverson L5M со скоростью 6000 об·мин⁻¹ в течение 10 мин, затем

их фильтровали и откачивали воздух в вакуумном шкафу Ulab UT-4630V в течение 24 ч при давлении 0.8 атм.

Для приготовления пленок из хитозана и композитных пленок полученные растворы отливали на обезжиренную поверхность чашек Петри и выдерживали в течение 1 сут на воздухе для формирования структуры пленок. После снятия со стекла полученные пленки в С-форме обрабатывали смесью, содержащей 10% водного раствора NaOH и C₂H₅OH в соотношении 30:70, в течение 10 мин для их перевода в О-форму и удаления уксусной кислоты из состава материала. Пленки отмывали дистиллированной водой и сушили на стеклянной подложке для сохранения формы.

Для оценки диспергирования наночитина исследовали морфологию поперечного скола пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 55VP фирмы ZEISS (Германия). В жидком азоте формировали поперечный скол исследуемого образца и для исключения помех за счет накопления поверхностного заряда при сканировании, а также для повышения контрастности образцы предварительно напыляли платиной (Pt) методом катодного распыления (15–20 нм), затем приклеивали двухсторонним электропроводящим скотчем на столик микроскопа.

Прочностные свойства полученных пленок из хитозана и композитных пленок исследовали на установке ElectroPuls E1000 (Instron, США) в режиме растяжения. Размеры образцов: 2 × 20 мм, толщина 40 мкм. Испытания на растяжение проводили со скоростью 5 мм·мин⁻¹ при комнатной температуре.

Температуры стеклования определяли по перегибам температурных зависимостей модуля упругости и тангенса угла механических потерь исследуемых пленок на установке ДМА 242C (Netzsch, Германия). Измерения проводили в режиме одного температурного сегмента в интервале температур 20–300°C на частоте прилагаемого к образцу динамического напряжения 1 Гц при скорости подъема температуры 5 град·мин⁻¹, амплитуде деформации 0.1% или в режиме двух сегментов на частоте 1 Гц в интервале температур 20–200°C при скорости подъема температуры 5 град·мин⁻¹ и на частотах 1, 0.1 и 0.01 Гц в интервале температур 200–300°C при скорости подъема температуры 1 град·мин⁻¹.

Термические свойства определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) на установке TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия) в интервале температур 30–600°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в инертной среде (аргон). Масса образцов 2–3 мг. В ре-

зультате экспериментов были определены: остаточная масса при 600°C и температуры 5 и 10%-ной потери массы (τ_5 , τ_{10}).

Перед испытаниями все пленки выдерживали в эксикаторе при относительной влажности 66% в течение 24 ч.

Гигроскопичность пленок из хитозана и композитных пленок оценивали по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 3816–81 «Полотно текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств».

Обсуждение результатов

Микрофотография поперечного скола композитной пленки хитозана и наночастиц хитина (рис. 1) свидетельствует о преимущественно плоскостной ориентации и высокой степени диспергирования наночастиц хитина в хитозановой матрице. Их поперечный размер составляет примерно 20 нм, что согласуется с литературными данными [11].

С увеличением содержания наполнителя общий вид диаграмм растяжения пленочных образцов хитозана и нанокompозитов не изменяется, предел вынужденной эластичности возрастает (рис. 2).

После цифрового анализа диаграмм растяжения пленочных образцов по программе Bluehill были определены их модули упругости E (рис. 3, а), разрывные напряжения σ_r и деформации ε_r (рис. 3, б, в). С увеличением содержания наночастиц хитина модули упругости и разрывные напряжения повышаются, а разрывные деформации падают, что определяется армирующим влиянием хорошо диспергированных с преимущественно плоскостной ориентацией в пленках хитозановых наночастиц (по результатам сканирующей электронной микроскопии). Этому так-

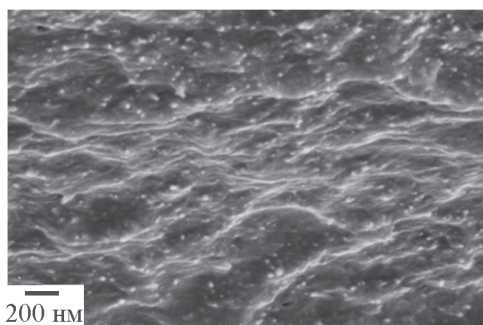


Рис. 1. Электронная микрофотография поперечного сечения композитной пленки хитозана с хитиновым наполнителем 20 мас%.

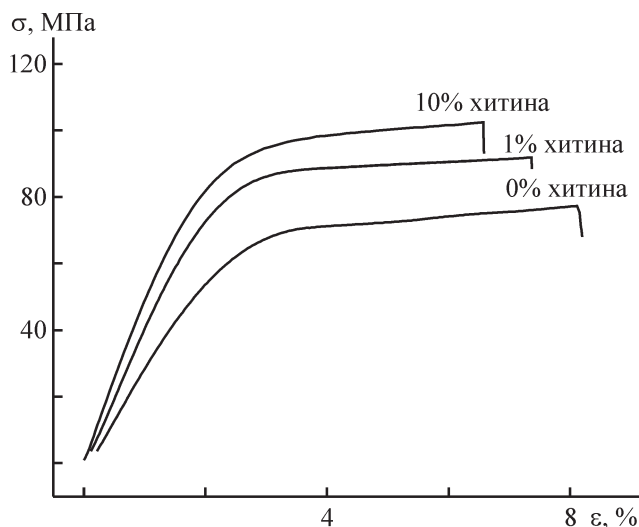


Рис. 2. Диаграммы растяжения хитозановых и нанокompозитных пленочных образцов с различными массовыми концентрациями хитина.

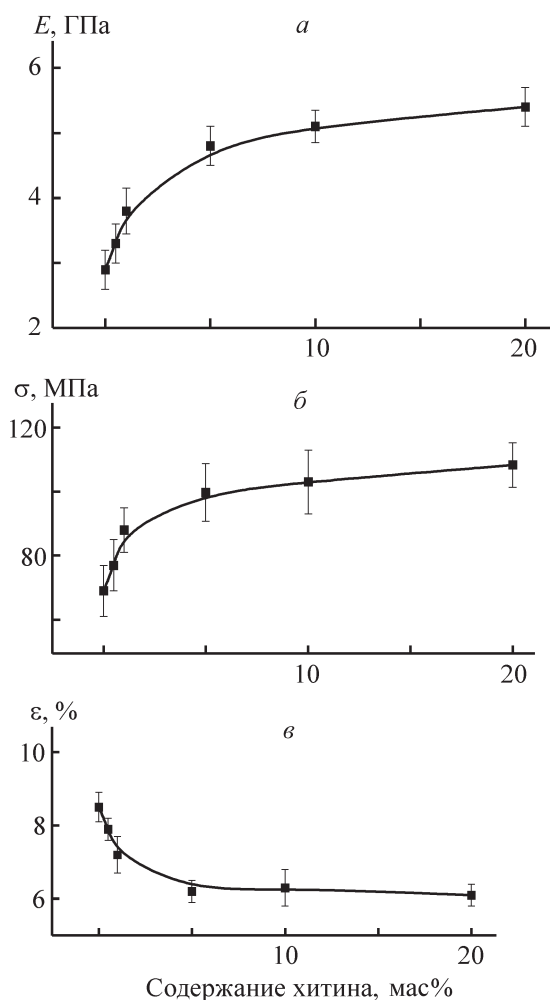


Рис. 3. Зависимости модулей упругости (а), разрывных напряжений (б) и деформаций (в) пленок от массового содержания хитина.

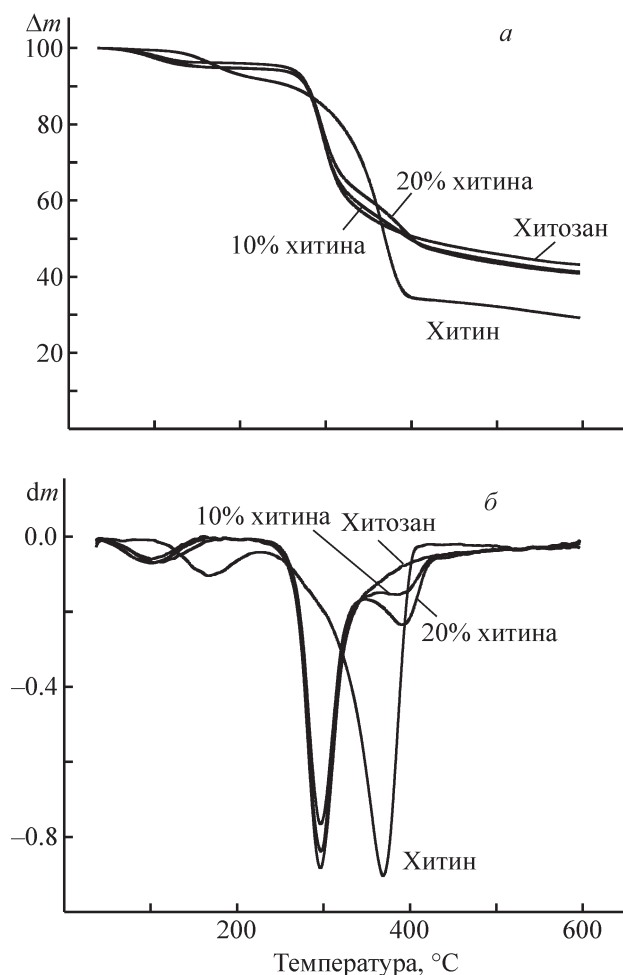


Рис. 4. Зависимости потери массы от температуры (а) и температурные зависимости дифференциалов термогравиметрических кривых (б) исследуемых образцов.

же способствует хорошая адгезия хитина и хитозана ввиду их близкого химического строения [12].

При нагревании образцов № 1–3 остаточные массы снижаются, а индексы термостойкости незначительно возрастают при увеличении содержания

хитина (рис. 4, табл. 1). При исследовании чистого хитина (образец № 4) отмечается более значительное снижение остаточной массы и возрастание индексов термостойкости.

На кривых ТГА (рис. 4, а, образцы № 1–3) в интервале температур 60–140°C наблюдается потеря массы в количестве $\approx 5\%$, связанная с потерей влаги, а основная область потери массы находится в интервале 285–288°C. В случае образца № 4, содержащего 100% хитиновых наночастиц, эти температуры сдвинуты в высокотемпературную область на 30° (рис. 5, а, образец № 4). На кривых ДТГ (рис. 4, б) образцов хитозана (№ 1) и нанокомпозитов (№ 2, 3) наблюдаются пики в одной области 295°C, отвечающие за термодеструкцию хитозановой матрицы.

При повышении температуры до 390°C наблюдаются пики, отвечающие за термодеструкцию хитиновых наночастиц (рис. 4, б, образцы № 2, 3), что подтверждается термогравиметрическим анализом хитина (рис. 5, б, образец № 4), для которого температурная область резкого падения массы несколько сдвинута в сторону низких температур (378°C). Наблюдаемое возрастание температуры термодеструкции хитиновых наночастиц в композиционных пленках (рис. 4, б, образцы № 2, 3) объясняется хорошей адгезией наночастиц хитина и макромолекул хитозана [12].

Возрастание модуля упругости при повышении температуры при 100°C (рис. 5) связано с потерей влаги, отмеченной на кривых ТГА, резкий спад модуля упругости при 250°C и максимум при 272°C на температурной зависимости $\text{tg}\delta$ должны быть обусловлены размораживанием сегментальной подвижности макромолекул хитозана, т. е. температурой стеклования. Однако в этой же области температур (рис. 4) наблюдается термодеструкция хитозана в О-форме. Согласно литературным данным [13] T_g хитозана близка к температуре его термодеструкции.

Таблица 1

Остаточная масса, τ_5 и τ_{10} образцов хитозана (№ 1), хитина (№ 4) и нанокомпозитов с включением хитина 10 (№ 2) и 20 мас% (№ 3)

№ образца	Состав образца	Остаточная масса	τ_5	τ_{10}
			°C	
1	Хитозан	43.15	276	285
2	Хитозан + 10% хитина	41.26	278	286
3	Хитозан + 20% хитина	40.81	280	288
4	Хитин	28.95	305	322

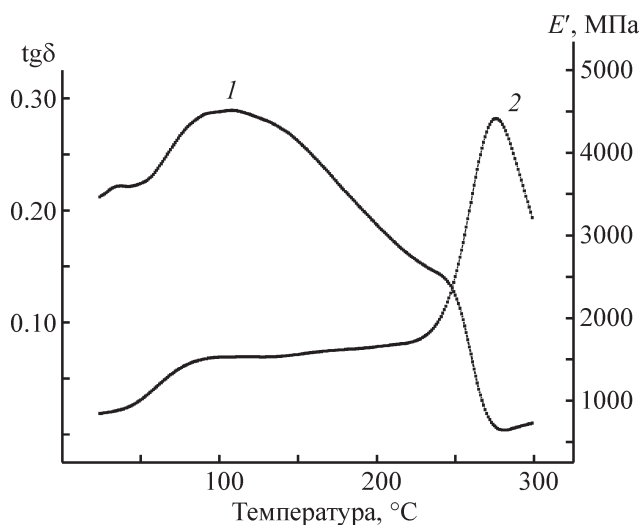


Рис. 5. Зависимости модуля упругости (1) и tgδ (2) от температуры пленки O-формы хитозана.

Температуры релаксационных переходов полимеров снижаются при уменьшении частоты приложенного напряжения [18], что можно использовать при измерении характеристик исследуемых образцов.

Для смещения по температурной шкале температур стеклования необходимо снизить частоту прилагаемого к образцу динамического напряжения. Используемая установка позволяет работать в диапазоне частот 0.01–100 Гц.

Наиболее четкое разделение температур стеклования (244°C) и термодеструкции (260°C) наблюдается в эксперименте, проводимом на частоте 0.1 Гц (рис. 6, а). Наблюдаемые максимумы температурных зависимостей tgδ свидетельствуют о смещении T_g в

Таблица 2

Оценка гигроскопичности композитных пленок на основе хитозана и наночастиц хитина

Состав образца	Гигроскопичность, %
Хитозан	20.0
Хитозан + 0.5% хитина	18.6
Хитозан + 1% хитина	17.4
Хитозан + 5% хитина	16.9
Хитозан + 10% хитина	16.8
Хитозан + 20% хитина	14.4

сторону более высоких температур с увеличением содержания наночастиц хитина: от 244 для исходного хитозана до 252°C для композита с содержанием хитина 10 мас% и 266°C для композита с содержанием хитина 20 мас% (рис. 6, б). Наблюдаемая направленность смещения температур стеклования с введением наночастиц согласуется с обобщенными данными [19] о влиянии содержания наночастиц разного типа на температуру стеклования композитов.

С добавлением наночастиц хитина снижается гигроскопичность полученных образцов (табл. 2). Это можно объяснить формированием упорядоченной надмолекулярной (кластерной) структуры хитина при его количестве более 1% и встраиванием макромолекул хитозана в структуру хитина при формировании пленок. Аналогичное предположение было высказано в работе [14], где введение наночастиц

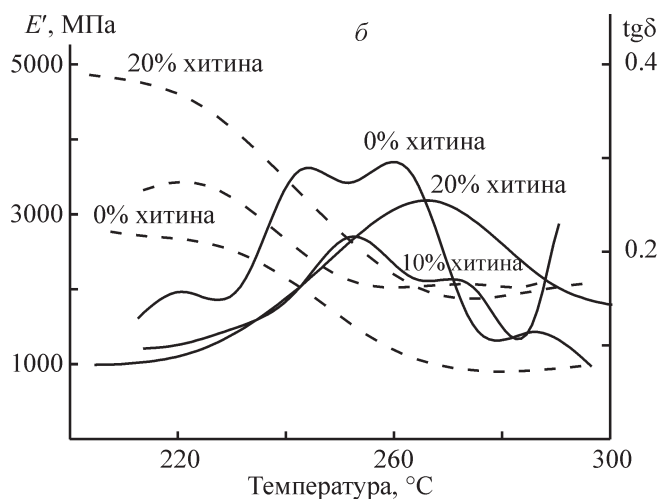
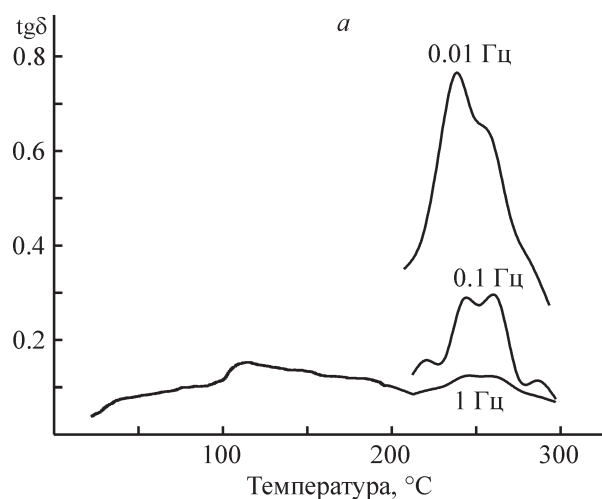


Рис. 6. Зависимости тангенса угла потерь хитозана от температуры (от 25 до 200°C), измеренные на частоте 1 Гц и на различных частотах в интервале температур 200–300°C (а), и зависимости модуля упругости и тангенса угла потерь от температуры для композитных пленок, измеренные на частоте 0.1 Гц (б).

хитина в количестве более 1% приводило к увеличению вязкости композиционных растворов и препятствовало ориентационному вытягиванию волокон, получаемых мокрым способом формования.

Выводы

Приготовлены пленочные композиционные образцы на основе хитозана в О-форме и нанофибрилл хитина, образцы характеризуются равномерным распределением наночастиц наполнителя в хитозановой матрице.

Мультичастотный динамический механический анализ полученных образцов показал, что введение наночастиц хитина приводит к возрастанию температуры стеклования. Увеличение массовой концентрации наполнителя сопровождается затормаживанием термодеструкции нанокомпозитов, возрастанием значений модуля упругости, разрывных напряжений и снижением разрывных деформаций пленочных образцов, что объясняется хорошей адгезией нанофибрилл хитина и макромолекул хитозана, а также равномерным распределением нанофибрилл хитина в объеме композитной пленки.

Введение нанофибрилл хитина значительно понижает гигроскопичность полученных материалов, делая их наиболее пригодными для экспериментов с клеточными культурами, проводимых *in vitro* или *in vivo*.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 19-73-30003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Смирнова Валентина Евгеньевна, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5145-3083>

Дресвянина Елена Николаевна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1281-8638>,

Колбе Константин Александрович, студент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2304-1759>

Попова Елена Николаевна, научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8470-8994>

Сапрыкина Наталья Николаевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9240-1690>

Юдин Владимир Евгеньевич, д.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-4767>

Список литературы

- [1] Добровольская И. П., Юдин В. Е., Попрядухин П. В., Иванькова Е. М. // Полимерные матрицы для тканевой инженерии. СПб: Издательско-полиграфическая ассоциация университетов России, 2016. С. 15–22.
- [2] Thomas F., Hui Shan K., Karineh K., Molly S. S. Controlling cell adhesion and degradation of chitosan films by N-acetylation // *Biomaterials*. 2005. V. 26. P. 5872–5879. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.02.033
- [3] Yang Y. M., Hu W., Gu X. S. The controlling biodegradation of chitosan fibers by N-acetylation in vitro and in vivo // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2007. V. 18. P. 2117–2120. DOI: 10.1007/s10856-007-3013-x
- [4] Bing Yang, Xing Yi Li, Shuai Shi, XiangYe Kong, Gang Guo, MeiJuan Huang, Feng Luo, Yu Quan Wei, Xia Zhao, Zhi Yong Qian. Preparation and characterization of a novel chitosan scaffold // *Carbohydrate Polym.* 2010. V. 80. P. 860–865. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.12.044
- [5] Зоткин М. А., Вихорева Г. А., Смотрина Т. В., Дербенев М. А. Термомодификация и исследование строения хитозановых пленок // *Хим. волокна*. 2004. № 1. С. 14–17.
- [6] Бузинова Д. А., Абрамов А. Ю., Шиповская А. Б. Свойства пленок из хитозана разных химических форм // *Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2011. Т. 11. Вып. 2. С. 31–38.
- [7] Агеев Е. П., Вихорева Г. А., Матушкина Н. Н., Пчелко О. М., Гальбрайх Л. С. Зависимость некоторых структурных и транспортных свойств хитозановых пленок от условий их формирования и характеристик полимера // *Высокомолекуляр. соединения*. 2000. Т. 42. № 2. С. 333–339 [Ageev E. P., Vikhoreva G. A., Matushkina N. N., Pchelko O. M., Gal'braikh L. S. Dependence of some structural and transport properties of chitosan films on the preparation conditions and the polymer characteristics // *Polym. Sci. Ser. A*. 2000. V. 42. N 2. P. 236–242].
- [8] Вихорева Г. А., Шаблыкова Е. А., Кильдеева Н. Р. Модификация хитозановых пленок глутаровым альдегидом с целью регулирования их растворимости и набухания // *Хим. волокна*. 2001. № 3. С. 38–41.
- [9] Кулиш Е. И., Кузина Л. Г., Чудина А. Г., Мударисова Р. Х., Колесов С. В., Монаков Ю. Б. Транспортные свойства хитозановых пленок // *ЖПХ*. 2007. Т. 80. № 5. С. 832–835 [Kulich E. I., Kuzina L. G., Chudin A. G., Mudarisova R. Kh., Kolesov S. V., Monakov Yu. B. Transport properties of chitosan films // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. N 5. P. 810–812]. DOI: 10.1134/S1070427207050229.

- [10] Михайлов Г. М., Лебедева М. Ф., Пинаев Г. П., Юдинцева Н. М., Блинова М. И., Панарин Е. Ф. Новые тканые матрицы на основе рассасывающегося природного полисахарида хитина для культивирования и трансплантации клеток кожи человека // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2006. № 4 (6). С. 56–61.
- [11] Добровольская И. П., Касаткин И. А., Юдин В. Е., Иванькова Е. М., Елоховский В. Ю. Надмолекулярная структура нанофибрилл хитина // Высокомолекуляр. соединения. 2015. Т. 57А. № 1. С. 56–61 [Dobrovol'skaya I. P., Ivan'kova E. M., Elokhovskii V. Y., Kasatkin I. A., Yudin V. E. Supramolecular structure of chitin nanofibrils // Polym. Sci. Ser. A. 2015. V. 57. N 1. P. 52–57. DOI: 10.7868/S2308112015010022].
- [12] Добровольская И. П., Дресвянина Е. Н., Юденко А. Н., Попрядухин П. В., Иванькова Е. М., Юдин В. Е. Структура и свойства одномерных матриц на основе хитозана и нанофибрилл хитина для клеточных технологий // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. 2014. № 4 (206). С. 74–88.
- [13] Дресвянина Е. Н., Добровольская И. П., Смирнова В. Е., Попова Е. Н., Власова Е. Н., Юдин В. Е. Термические свойства хитозана в солевой и основных формах // Высокомолекуляр. соединения. 2018. Т. 60А. № 2. С. 134–139 [Dresvyanina E. N., Dobrovol'skaya I. P., Yudin V. E., Smirnova V. E., Popova E. N., Vlasova E. N. Thermal properties of salt and base forms of chitosan // Polym. Sci. Ser. A. 2018. V. 60. N 2. P. 179–183. DOI: 10.7868/S2308112018020062].
- [14] Yudin V. E., Dobrovol'skaya I. P., Neelov I. M., Dresvyanina E. N., Popryadukhin P. P., Ivan'kova E. M., Elokhovskii V. Yu., Kasatkin I. A., Okrugin B. M., Morgant P. Wet spinning of fibers made of chitosan and chitin nanofibrils // Carbohydrate Polym. 2014. V. 108. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.090>.
- [15] Dong Y., Ruan Y., Wang H., Zhao Y., Bi D. Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93. P. 1553–1558. DOI: 10.1002/app.20630
- [16] Ratto J. A., Hatakeyama T., Blumstein R. B. Differential scanning calorimetry investigation of phase transitions in water/chitosan systems // Polymer. 1995. V. 36. N 15. P. 2915–2919. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)94340-Y](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)94340-Y)
- [17] Chatelet C., Damour O., Domard A. Influence of the degree of acetylation on some biological properties of chitosan films // Biomaterials. 2001. V. 22. N 3. P. 261–268. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00183-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00183-6)
- [18] Toshchevnikov V.P., Smirnova V.E., Yudi V. E., Svetlichnyi V.M. Dynamic mechanical analysis and molecular mobility of the R-BAPB type polyimide // Macromol. Symp. 2012. V. 316. P. 83–89. DOI: 10.1002/masy.201250611
- [19] Мацеевич Т. А., Попова М. Н., Аскадский А. А. Температура стеклования и модуль упругости нанокompозитов на основе полиимидов // Вестн. МГСУ. 2015. № 6. С. 50–63.
-