

## СОРБЦИОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ ХИТОЗАН/ОКСИД ГРАФЕНА

© Е. Ю. Розова, З. Ф. Зоолшоев, И. С. Курындин,  
Н. Н. Сапрыкина, Г. К. Ельяшевич\*

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

\* E-mail: elya@hq.macro.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2018 г.

После доработки 30 января 2019 г.

Принята к публикации 30 января 2019 г.

*Разработаны новые пленочные композиционные системы, содержащие неорганический наполнитель оксид графена в матрице хитозана. Исследованы механические и сорбционные свойства полученных композитов хитозан/оксид графена в зависимости от содержания наполнителя. Показано, что введение оксида графена обеспечивает стабильность пленок хитозана в водных средах, а также приводит к значительному улучшению механических и сорбционных свойств композитов по сравнению с пленками хитозана.*

Ключевые слова: хитозан, оксид графена, композиты, сорбция.

DOI: 10.1134/S0044461819030125

Интерес к композиционным системам, включающим в свой состав в качестве матрицы природные полисахариды, такие как хитозан, целлюлоза, альгинаты, обусловлен возможностью использования такого рода материалов в различных областях пищевой, медицинской, биомедицинской и фармацевтической промышленности [1]. Однако низкая механическая прочность пленок и волокон, получаемых из растворов полисахаридов, ограничивает их широкое применение [2]. Введение неорганического наполнителя в матрицу полимера является эффективным способом улучшения свойств материалов благодаря взаимодействию компонентов. Наиболее часто для упрочнения матриц из природных полисахаридов используют неорганические наполнители — силикагель [3, 4], углеродные нанотрубки [5, 6], гидроксипатит [7], фосфат кальция [8]. Конечные свойства композитов зависят от различных факторов, наиболее важным из которых является межфазное связывание между наполнителем и матрицей, а также совместимость компонентов [9].

Хитозан — второй после целлюлозы по распространенности природный полисахарид, содержащий большое число активных функциональных групп и обладающий такими свойствами, как гидрофиль-

ность, нетоксичность, отличная пленкообразующая способность, биосовместимость, сорбционная активность, — считается одним из наиболее перспективных матричных полимеров [10, 11].

При использовании хитозановых пленок возникают проблемы, связанные с их механической нестабильностью в жидких средах. Улучшение механических свойств хитозансодержащих композиционных материалов может быть достигнуто за счет введения новых функциональных групп, сшивки, прививки полимерных и неполимерных компонентов и наполнителей [12].

Одним их эффективных неполимерных модификаторов является оксид графена (ОГ), являющийся высокоокисленной формой графена и характеризующийся наличием большого числа кислородсодержащих функциональных групп — эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных. Оксид графена представляет собой графеновые листы, уложенные в наноразмерные домены [12]. Одно из основных применений графеновых листов состоит в использовании их в качестве армирующих компонентов для приготовления композитов с различными полимерами [13]. Известно также, что оксид графена обладает высокой сорбционной активностью [14]. Это связано

с тем, что ОГ имеет не только большую удельную поверхность, но и высокое содержание кислорода. Композиты с высокой сорбционной емкостью на основе оксида графена могут быть получены путем модификации ОГ молекулами органических соединений и, в частности, полимеров [15].

Присутствие функциональных групп на плоскости листов оксида графена позволяет сформировать биокомпозит хитозан/ОГ за счет образования химической связи между карбоксильной группой оксида графена и аминогруппой хитозана [16]. Описанные к настоящему моменту в литературе композиты ОГ/хитозан содержат от 0.1 до 5% оксида графена [16–18]. В то же время показано, что сорбционная активность таких систем растет с увеличением содержания оксида графена в композите. В связи с этим получение композиционных систем с более высоким содержанием ОГ остается актуальной задачей.

В последнее время в литературе появился ряд работ, описывающих использование композитов хитозан/ОГ для выделения и разделения органических и неорганических соединений из жидких сред [19, 20]. Поскольку основу композита составляет набухающий полимер — хитозан, а введение оксида графена существенно изменяет структуру композита за счет образования химических связей, важную роль играет вопрос набухания и стабильности полученных композитов в жидкостях различной природы, а также изменение механических свойств композитов в процессе набухания. Сведений об этом в литературе не приводится.

Задачей настоящего исследования являлась разработка методики получения эластичных пленочных композиционных систем хитозан/оксид графена с высоким содержанием активного компонента с целью улучшения механических свойств и сорбционной активности исходных пленок хитозана. В работе исследовано влияние содержания оксида графена на механические свойства композитов в сухом и набухом состояниях в жидких средах органической и неорганической природы.

### Экспериментальная часть

Для получения композиционных систем использовали следующие исходные материалы: хитозан фирмы Aldrich Chemical Co., Inc. (США),  $M_w = 2.5 \cdot 10^5$ , степень деацетилирования 0.75–0.85; оксид графена, полученный стандартным методом Хаммера [21]. Размеры частиц оксида графена в водной дисперсии составляли 300–400 нм, частицы представляли собой стопки, состоящие из слоев (листов графена) толщиной порядка 7 нм [22]. Как было установлено мето-

дом ИК-спектроскопии [23], в используемом оксиде графена содержатся главным образом карбоксильные, карбонильные, эпоксидные и гидроксильные функциональные группы.

Для приготовления пленочных образцов водную дисперсию оксида графена выдерживали в ультразвуковой ванне в течение нескольких часов до получения однородной суспензии. Затем к суспензии последовательно добавляли концентрированную уксусную кислоту и хитозан до достижения концентраций 1.5% для раствора хитозана в 2%-ной уксусной кислоте. Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 сут, фильтровали через фильтр Шотта-100, дегазировали с помощью водоструйного насоса и отливали в стеклянные чашки Петри. Количество смеси для получения пленки рассчитывали таким образом, чтобы толщина готовой пленки составляла не менее 100 мкм. Образцы сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы, а затем хранили их в эксикаторе с осушителем. Непосредственно перед каждым экспериментом образцы выдерживали в вакууме без нагрева в течение 1 сут для удаления остаточной влаги. Содержание оксида графена в композите составляло от 0.3 до 15%. Полученные пленки были однородные, прозрачные и гладкие.

Метод светопропускания использовали для характеристики равномерности распределения оксида графена в хитозане [9]. Использовали пленки толщиной 100–120 мкм, разброс толщины в пределах одной пленки составлял 5 мкм. Коэффициент пропускания света композиционных пленок с разным содержанием оксида графена измеряли на спектрофотометре СФ-2000 (ОАО ЛОМО, Россия) с диапазоном длин волн 200–800 нм.

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

Исследование механических свойств проводили при комнатной температуре на разрывной машине 2166 Р-5 (Точприбор, Иваново). Набухшие в парах воды до равновесного состояния пленочные образцы длиной 20 мм, толщиной 100–120 мкм и шириной 2 мм подвергали одноосному растяжению со скоростью 20 мм·мин<sup>-1</sup>. Механические характеристики (модуль упругости, разрушающее напряжение и относительную деформацию при разрыве) определяли по кривым напряжение–деформация  $\sigma$ – $\epsilon$ . При расчете модуля упругости  $E$  использовали область малых деформаций (до значений  $\epsilon = 3\%$ ), в которой зависимость  $\sigma$  от  $\epsilon$  близка к линейной. Для каждого со-

става образцов проводили не менее пяти измерений. Погрешность измерений, которая рассчитывалась как среднеквадратичное отклонение, не превышала 10% от среднего значения рассчитанных величин.

Набухание образцов в парах растворителей проводили в герметически закрытом сосуде при комнатной температуре. Количество сорбированных паров определяли гравиметрическим методом, взвешивая исходную и набухшую пленку. Для измерения величины сорбции оксида графена подготовленную водную дисперсию ОГ наносили на инертную подложку и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Равновесную степень набухания  $Q_{eq}$  ( $г \cdot г^{-1}$ ) рассчитывали по формуле

$$Q_{eq} = \frac{m_{eq} - m_{dr}}{m_{dr}},$$

где  $m_{dr}$  — масса образца в высушенном состоянии ( $г$ ),  $m_{eq}$  — масса образца по достижении равновесной степени набухания ( $г$ ).

### Обсуждение результатов

*Структура пленок.* Предложенный метод получения композиционных систем хитозан/ОГ позволил избежать агрегации частиц оксида графена в матрице хитозана, возникающей при смешивании готовых растворов компонентов, и приготовить однородные растворы с равномерным распределением оксида графена. Для каждого образца случайным образом было выбрано для сканирования три различных участка. Разброс полученных данных составил не более 3%, что свидетельствует о высокой степени однородности распределения наполнителя в матрице хитозана. При введении оксида графена исходные бесцветные пленки хитозана постепенно становились коричневыми, и интенсивность окраски усиливалась с повышением количества наполнителя. Как видно на рис. 1, светопропускание пленок уменьшается с увеличением доли оксида графена в композите: для исходной хитозановой пленки коэффициент светопропускания при 800 нм составлял 86%, его значения снижаются до 37% при содержании ОГ в композите 15%, что связано с поглощением света оксидом графена в видимой области спектра.

Распределение частиц оксида графена в объеме хитозана исследовали с помощью электронно-микроскопических картин композитов хитозан/ОГ.

На рис. 2 представлены картины поперечного скола образцов с разным содержанием наполнителя. При содержании ОГ 0.3% (рис. 2, б) видны отдельные участки, представляющие собой стопки листов

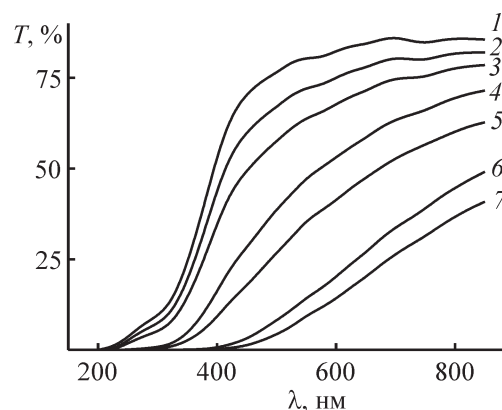


Рис. 1. Коэффициент светопропускания  $T$  для хитозановой пленки (1) и композиционных систем, содержащих 0.3 (2), 0.5 (3), 3 (4), 5 (5), 10 (6) и 15% оксида графена (7).

оксида графена толщиной порядка 0.5 мкм. Однако следует отметить, что даже при таком количестве частицы наполнителя ориентированы строго параллельно поверхности пленки, что связано с плоскостным характером структуры ОГ. С увеличением концентрации до 5% возрастает не только количество стопок оксида графена, но и их толщина до 6–7 мкм при сохранении ориентации как относительно поверхности пленки, так и относительно друг друга (рис. 2, в). При максимальном содержании наполнителя в композите 15% (рис. 2, з) отчетливо видно, что выступающие листы оксида графена покрыты слоем полимера, что свидетельствует о межфазной адгезии ОГ к матрице хитозана. Наблюдаемая высокая адгезия в данном композите связана с природой компонентов и их сродством друг к другу, а именно с гидрофильностью оксида графена и поликатионными и гидрофильными свойствами хитозана.

*Механические свойства композиционных пленок хитозан/оксид графена.* Морфологическая структура, связанная с характером распределения частиц оксида графена, обладающих плоскостной конфигурацией, в матрице хитозана определяет изменение механических свойств композита по сравнению с исходной пленкой хитозана. На рис. 3 представлены кривые напряжение–деформация для образцов, набухших до равновесного состояния в парах воды. На рисунке видно, что кривая для пленок хитозана (кривая 1) после крайне узкой области упругих деформаций, о наличии которой свидетельствует частичное восстановление размеров образца после снятия напряжения, показывает пластическую деформацию вплоть до разрыва пленки. Деформационные кривые для образцов, полученных с добавкой оксида графена менее 3%, носят такой же характер, как и кривая для



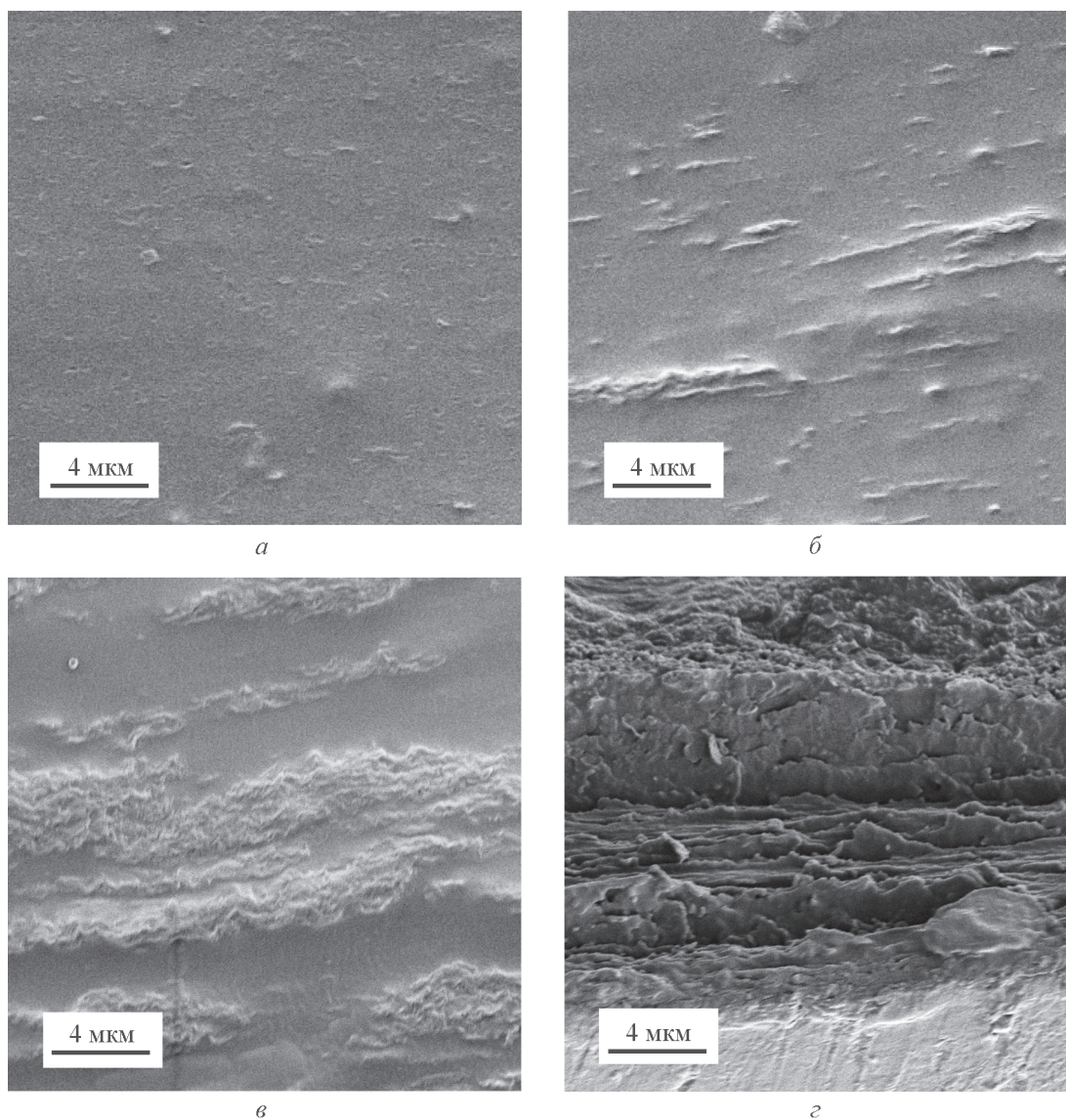


Рис. 2. Картины поперечного скола хитозановой пленки (а) и композиционных систем, содержащих 0.3 (б), 5 (в) и 15% оксида графена (г).

пленок хитозана. На кривой для образца с 5% наполнителя (кривая 2) появляется небольшой участок упругих деформаций (примерно до 2–3%) и заметное увеличение угла наклона кривой на этом участке при расширении области пластической деформации по сравнению с кривой 1. Ход кривой 3, описывающей деформацию композита с 15% оксида графена, существенно отличается от хода кривых 1 и 2: увеличивается участок упругих деформаций и угол наклона этого участка, а также резко сокращается область пластической деформации — практически сразу вслед за упругими деформациями наступает разрыв образца.

На рис. 4 представлено изменение механических характеристик образцов при возрастании содержания оксида графена. Обращает на себя внимание участок

«малых добавок» наполнителя. Исходная хитозановая пленка имеет модуль упругости при растяжении 6 МПа, прочность на разрыв 3 МПа и относительное удлинение при разрыве 47%. Добавление оксида графена в матрицу хитозана в количестве 0.3% приводит к падению как модуля упругости, так и прочности до 3 и 1.5 МПа соответственно и к значительному росту разрывного удлинения до 85%. Ухудшение механических свойств при малых добавках наполнителя связано с тем, что деформации в данном случае подвергается собственно хитозановая матрица, в которую наполнитель вносит дефекты и нарушает ее структуру (об этом свидетельствует ход кривой напряжение–деформация, аналогичный данному участку для исходной пленки хитозана).

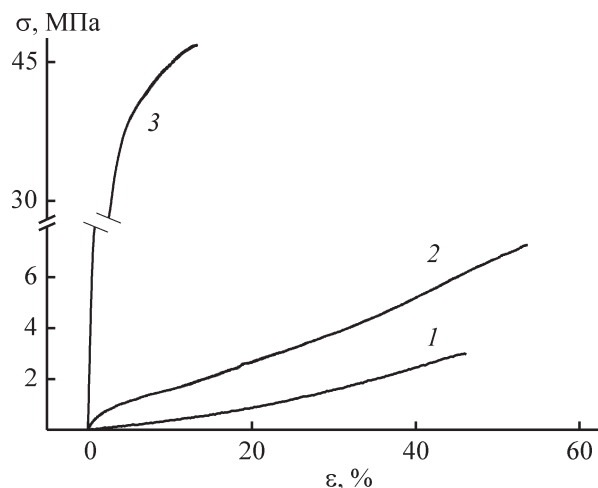


Рис. 3. Кривые напряжение–деформация для хитозановой пленки (1) и композиционных систем, содержащих 5 (2) и 15% оксида графена (3), после набухания в парах воды до равновесного состояния.

Дальнейшее увеличение содержания оксида графена вплоть до максимального (15%) приводит к формированию новой структуры композита, установлению связей между компонентами и как следствие к значительному росту прочности и модуля упругости до 47 и 1180 МПа соответственно при одновременном снижении разрывного удлинения до 12%. Увеличение прочности и жесткости композитов по сравнению с этими характеристиками для исходных пленок хитозана является проявлением армирующего действия листов графена, собирающихся в протяженные структуры, роль которых возрастает с повышением содержания оксида графена.

Высокое содержание функциональных групп как в хитозане, так и в оксиде графена предполагает возможность их взаимодействия. В работах [24, 25] на основании проведенных исследований было установлено, что между хитозаном и оксидом графена происходит реакция сшивки: эпоксидные группы ОГ реагируют с аминогруппами хитозана с образованием ковалентной связи и формированием сшитой структуры. При малом содержании наполнителя в композите (0.3%) степень поперечной сшивки незначительна. В этом случае низкая степень сшивки и наличие дефектов в виде отдельных включений оксида графена в матрицу хитозана, а также плоская листовидная структура оксида графена при расположении листов параллельно поверхности пленки способствуют более легкому проскальзыванию цепей хитозана относительно друг друга, что и приводит к резкому увеличению разрывного удлинения до 85%. По мере

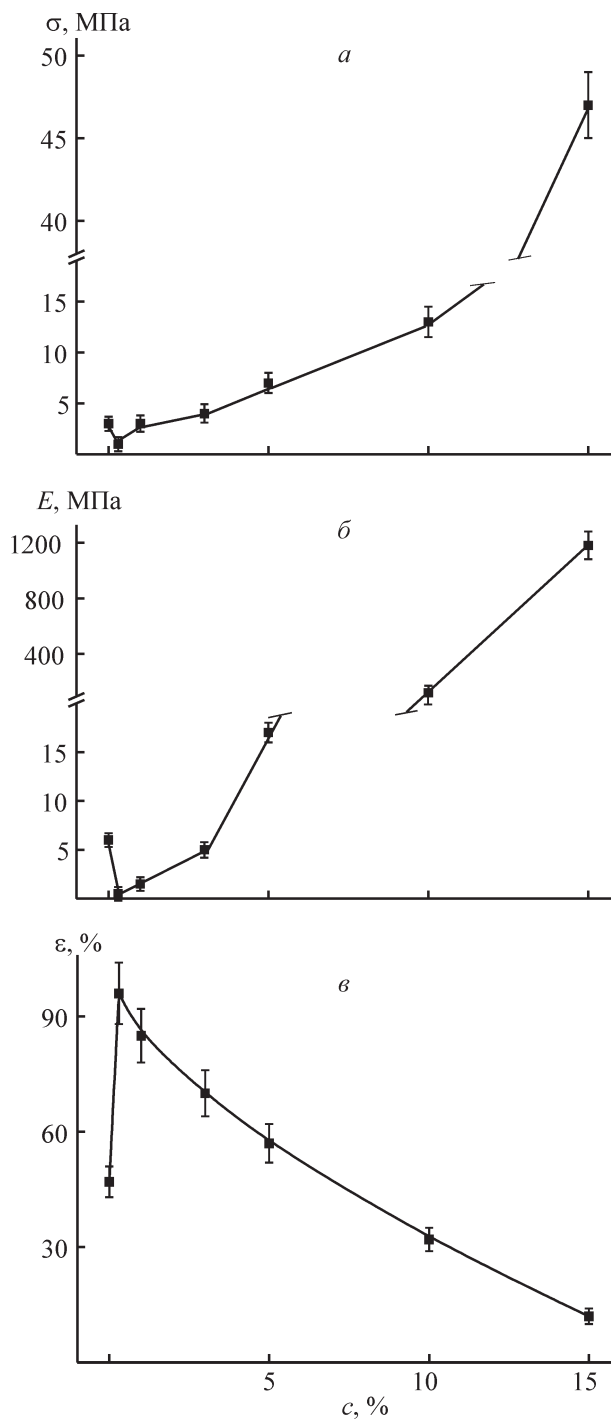


Рис. 4. Зависимости разрывной прочности (а), модуля упругости (б) и удлинения при разрыве (в) от содержания ОГ в композиционных системах хитозан/оксид графена.

возрастания числа мостиковых связей жесткость полимерного композита увеличивается.

Ранее авторами [9] было показано, что степень поперечной сшивки резко повышается при концентрации оксида графена 0.5% и затем медленно уве-

личивается с ростом его содержания в композите. Эти результаты согласуются с данными, полученными в настоящей работе. На рис. 4 видно, что увеличение содержания оксида графена в композите от 0.5% и выше приводит к значительному росту как прочности, так и модуля упругости при одновременном падении разрывного удлинения. Однако следует отметить, что даже при максимальном содержании наполнителя (15%) полученные композиты, приобретая значительно более высокие прочность и модуль упругости по сравнению с исходной хитозановой пленкой, сохраняют эластичность и способность к изгибу и растяжению.

Важный результат введения оксида графена в хитозановую пленку состоит в том, что упрочнение и повышение степени связанности между компонентами обеспечивают стабильность данных композитов в водных средах. Исходные хитозановые пленки постепенно разрушаются при пребывании в воде, в то время как композиты с содержанием оксида графена более 5% полностью сохраняют механическую целостность в этих условиях.

*Сорбционные свойства композитов хитозан/оксид графена и их компонентов.* В работе проведены исследования сорбционной способности полученных композиционных систем по отношению к парам воды, а также органических соединений — гексана (н-алканы) и толуола (ароматические углеводороды). Оба компонента, входящие в состав композита, являются гидрофильными полярными веществами с большим количеством функциональных групп. Кроме того, на сорбционную способность оксида графена оказывает влияние большая удельная поверхность и высокое содержание кислорода (около 30 мас%). Согласно существующим представлениям [26], для полярных полимерных сорбентов поглощение паров растворителей зависит от количества функциональных групп и их доступности. Сорбция паров полимерами начинается с заполнения их свободного объема. Однако для того, чтобы сорбат попал в свободный объем полимера, необходимо определенное термодинамическое сродство компонентов, которое определяется целым рядом факторов [27], основными из которых являются параметры Гильдебранда для полимера и сорбата, поверхностное натяжение и мольные объемы компонентов. Параметр Гильдебранда, или иначе параметр растворимости  $\delta$ , используют для предсказания взаимодействия полимера с растворителем. Согласно теории растворимости [28], чем меньше различие в параметрах растворимости полимера и сорбируемого вещества  $\Delta\delta$ , тем выше сорбция и растворимость этого вещества в полимере. В таблице

Параметры растворимости пенетрантов

Пенетрант	Параметр растворимости $\delta$ , (Дж·см <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Вода	49.6
Гексан	14.9
Толуол	18.2

представлены величины параметров растворимости для исследуемых жидкостей.

Для исходных компонентов полученных композитов — хитозана и оксида графена параметры растворимости  $\delta$  составляют 43.06 и 25.4 (Дж·см<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> соответственно [29, 30]. Поскольку содержание хитозана в композите значительно больше, чем наполнителя, растворимость воды в исследуемых пленках должна быть выше, чем растворимость толуола и гексана. Это предположение полностью подтверждается полученными экспериментальными результатами.

На рис. 5 приведены данные для сорбции паров воды в зависимости от состава композитов. Степень равновесного набухания достигается для хитозановых пленок и композитов примерно за 7 сут, для образцов оксида графена — 3 сут.

Как видно на диаграмме (рис. 5), для композиционных систем с небольшим содержанием оксида графена (до 5%) величины равновесной сорбции имеют значения, близкие к значениям для исходной хитозановой пленки. Это можно объяснить тем, что при малом содержании оксида графена структура композита, т. е. его свободный объем, изменяется

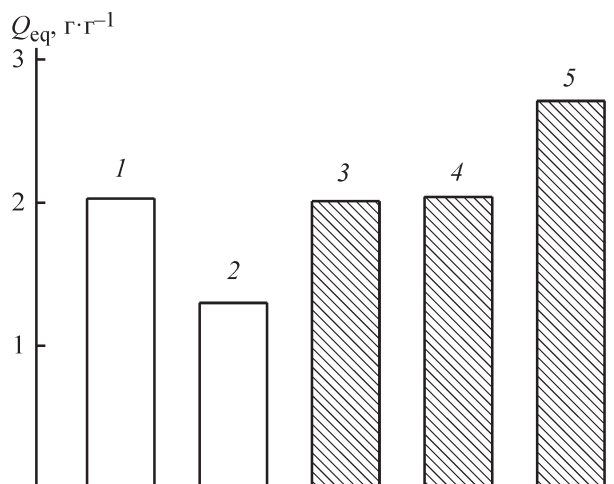


Рис. 5. Равновесная степень набухания в парах воды пленок хитозана (1), оксида графена (2) и композиционных систем, содержащих 0.3 (3), 5 (4) и 15% наполнителя (5).



незначительно по сравнению с исходной пленкой хитозана, и такое количество наполнителя не сказывается на величине равновесной степени набухания. При большем содержании оксида графена (10 и 15%) структура композита становится более однородной, листы оксида графена расположены в массе полимера регулярными слоями, что приводит к значительному увеличению как свободного объема, так и количества кислородсодержащих групп, и сорбционная емкость композитов заметно возрастает по сравнению с этой величиной для пленок хитозана.

Хитозан, как и оксид графена, имеет слабое сродство к *n*-алканам, в частности к *n*-гексану [31], чем и обусловлена меньшая, чем в парах воды, степень набухания исходных компонентов и композитов в парах этого растворителя (рис. 6). Равновесная степень набухания достигается для хитозановых пленок и образцов оксида графена за 5–6 ч, для композитов — за 10–15 ч.

Взаимодействие полярных полимеров с парами «инертных» жидкостей по механизму ближе к поверхностной адсорбции [32], чем к абсорбции, так как сорбат индифферентен к специфике сорбционных центров, т. е. не оказывает активного влияния на полимерную матрицу и не вызывает изменения ее структуры. Следовательно, в данном случае сорбат можно рассматривать как характеристику свободного объема образца. При введении оксида графена в хитозановую матрицу происходит увеличение свободного объема композита, которое приводит к тому, что количество адсорбированного *n*-гексана в композиционных образцах возрастает более чем в 1.25 раза по сравнению с исходной хитозановой пленкой и в 2 раза относительно чистого оксида графена (рис. 6).

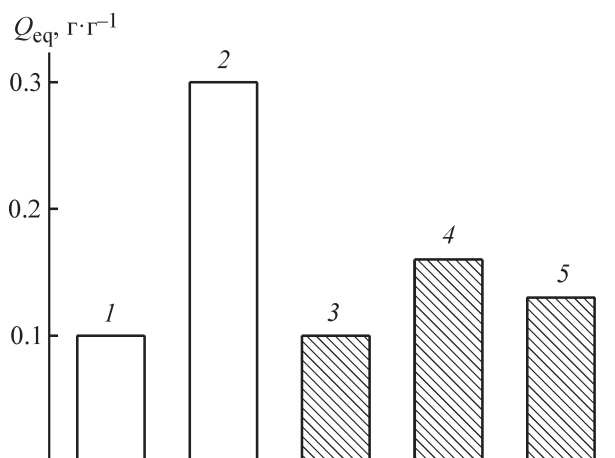


Рис. 6. Равновесная степень набухания в парах гексана пленок хитозана (1), оксида графена (2) и композиционных систем, содержащих 0.3 (3), 5 (4) и 15% оксида графена (5).

Ароматические углеводороды, в частности слабополярный толуол, удерживаются гидрофильным хитозаном за счет специфического взаимодействия  $\pi$ -электронов ароматического ядра с полярными группами хитозана, такими как аминогруппа, ацетамидогруппа, гидроксильные группы. В свою очередь наличием большого числа кислородсодержащих функциональных групп обусловлено сродство оксида графена к ароматическим соединениям [10]. Согласно данным, приведенным в таблице, параметр растворимости  $\delta$  для оксида графена по своему значению наиболее близок к показателю растворимости толуола, т. е. для этой пары полимер–растворитель величина  $\Delta\delta$  минимальна. Равновесные степени набухания достигаются в этом случае за 1.5–2 ч.

Как видно на рис. 7, величина сорбции паров толуола оксидом графена во много раз выше, чем для исходной хитозановой пленки и для полученных композитов. Более того, композиционные системы хитозан/ОГ показывают для паров толуола самые низкие величины сорбции среди исследованных в данной работе растворителей. Однако величина сорбции для композитов выше, чем для пленок хитозана.

Причиной ограниченного набухания полученных композитов в парах толуола, несмотря на сродство компонентов к данному растворителю, являются поперечные химические связи, образующие пространственную сетку. Такая сетка в данном случае играет роль мембраны, проницаемой для малых молекул растворителей, таких как вода и гексан, но препятствует диффузии имеющих больший размер ароматических молекул толуола в объем композита.

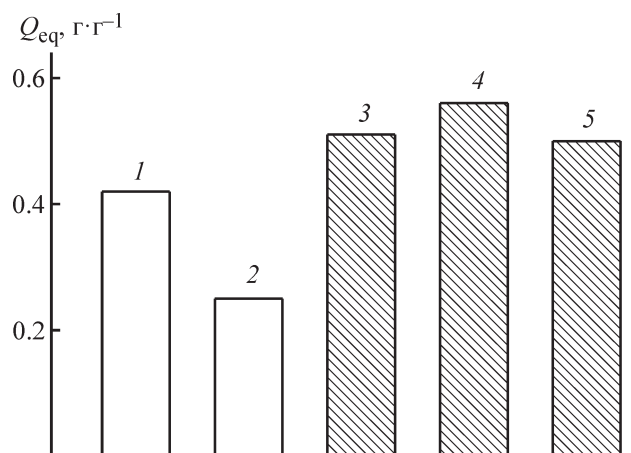


Рис. 7. Равновесная степень набухания в парах толуола пленок хитозана (1), оксида графена (2) и композиционных систем, содержащих 0.3 (3), 5 (4) и 15% оксида графена (5).

## Выводы

Получены композиционные образцы пленочного типа, включающие хитозан в качестве матричного полимера и оксид графена в качестве наполнителя. Однородное распределение оксида графена в матрице хитозана и сильная межфазная адгезия между компонентами привели к значительному улучшению механических свойств полученных композиционных пленок, а именно к заметному росту прочности и модуля упругости при соответствующем снижении разрывного удлинения с увеличением содержания оксида графена. Однако даже при максимальном количестве оксида графена (15%) пленки сохраняли эластичность и способность к изгибу и растяжению. Установлено, что введение оксида графена способствует увеличению свободного объема композиционных образцов, это приводит к повышению сорбционной способности по сравнению с пленками хитозана и сообщает композиционным образцам механическую целостность и стабильность в водных средах, в то время как исходные пленки хитозана в воде полностью разрушаются.

## Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств государственного бюджета по госзаданию на 2017–2019 годы (№ г.р. АААА-Ф 16-116071450048-3).

## Список литературы

- [1] *Badawy M. E. I., Rabea E. I., Rogge T. M., Stevens C. V., Smagge G., Steurbaut W., Höfte M.* // *Biomacromolecules*. 2004. V. 5. P. 589–595.
- [2] *Prateepchanachai S., Thakhiew W., Devahastin S., Soponronnarit S.* // *Carbohydrate Polymers*. 2017. V. 174. P. 253–261.
- [3] *Oki A., Qiu X. D., Alawode O., Foley B.* // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. P. 2751–2755.
- [4] *Rutnakornpituk M., Ngamdee P., Phinyocheep P.* // *Carbohydrate Polymers*. 2006. V. 63. P. 229–237.
- [5] *Coleman J. N., Khan U., Gun'ko Y. K.* // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 689–706.
- [6] *Ke G., Guan W. C., Tang C. Y., Guan W. J., Zeng D. L., Deng F.* // *Biomacromolecules*. 2007. V. 8. P. 322–326.
- [7] *Kim S. B., Kim Y. J., Yoon T. L., Park S. A., Cho I. H., Kim E. J.* // *Biomaterials*. 2004. V. 25. P. 5715–5723.
- [8] *Wang J., Boer J., Groot K.* // *J. Dent. Res.* 2004. V. 83. P. 296–301.
- [9] *Pan Y., Wu T., Bao H., Li L.* // *Carbohydrate Polymers*. 2011. V. 83. P. 1908–1915.
- [10] *Shahidi F. J., Arachchi K. V., Yeon Y. J.* // *Trends Food Sci. Technol.* 1999. V. 10. P. 37–51.
- [11] *Islam S., Bhuiyan M. A. R., Islam M. N.* // *J. Polym. Environment*. 2017. V. 25. P. 854–866.
- [12] *Terzopoulou Z., Kyzas G. Z., Bikiaris D. N.* // *Materials*. 2015. V. 8. P. 652–683.
- [13] *Sobon G., Sotor J., Jagiello J., Kozinski R., Zdrojek M., Holdynski M., Paletko P., Boguslawski J., Lipinska L., Abramski K.M.* // *Opt. Expr.* 2012. V. 20. P. 19463–19473.
- [14] *Ren Y., Yan N., Wen Q., Fan Z., Wei T., Zhang M., Ma J.* // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 175. P. 1–7.
- [15] *Fan L., Luo C., Sun M., Qui H., Li X.* // *Colloids Surf. B*. 2013. V. 103. P. 601–607.
- [16] *Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H. B., Kohlhhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S.* // *Nature Lett.* 2006. V. 442. P. 282–286.
- [17] *Pan Y., Wu T., Bao H., Li L.* // *Carbohydrate Polymers*. 2011. V. 83. P. 1908–1915.
- [18] *Shao L., Chang X., Zhang Y., Huang Y., Yao Y., Guo Z.* // *Appl. Surface Sci.* 2013. V. 280. P. 989–992.
- [19] *Постнов В. Н., Родинков О. В., Москвин Л. Н., Новиков А. Г., Бугайченко А. С., Крохина О. А.* // *Успехи химии*. 2016. Т. 85 (2). С. 115–138 [Postnov V. N., Rodinkov O. V., Moskvina L. N., Novikov A. G., Bugaichenko A. S., Krokhina O. A. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. N 2. P. 115–138].
- [20] *Terzopoulou Z., Kyzas G. Z., Bikiaris D. N.* // *Materials*. 2015. V. 8. P. 652–683.
- [21] *Hummers W. S., Offeman R. E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 1339–1339.
- [22] *Sivashankar R., Sathya A. B., Vasantharaj K., Sivasubramanian V.* // *Environmental Nanotechnol., Monitoring & Management*. 2014. N 1–2. P. 36–49.
- [23] *Kostromin S., Saprykina N., Vlasova E., Tîmpu D., Cozan V., Bronnikov S.* // *J. Polym. Res.* 2017. V. 24. P. 211.
- [24] *Shao L., Chang X., Zhang Y., Huang Y., Yao Y., Guo Z.* // *Appl. Surface Sci.* 2013. V. 280. P. 989–992.
- [25] *Fan H. L., Wang L. L., Zhao K. K., Li N., Shi Z. J., Ge Z. G., Jin Z. X.* // *Biomacromolecules*. 2010. V. 11. P. 2345–2351.
- [26] *Чалых А. Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
- [27] *Бухина М. Ф.* Техническая физика эластомеров. М.: Химия, 1984. 224 с.
- [28] *Barton A. F. M.* CRC Handbook of Solubility Parameters. Boca Raton: CRC Press, 1991. 768 p.
- [29] *Jawalkar S. S., Raju K. V. S. N., Halligudi S. B., Sairam M., Aminabhavi T.M.* // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 2431–2439.
- [30] *Gallerneault M., Truica-Marasescu F., Docoslis A.* // *Surface & Coatings Technol.* 2018. V. 334. P. 196–203.
- [31] *Котельникова Т. А.* // Сорбцион. хроматогр. процессы. 2008. Т. 8. С. 50–59.
- [32] *Гребенников С. Ф., Кынин А. Т.* // *ЖПХ*. 1982. Т. 55. № 10. С. 2299–2303.