

ТРАНСПОРТ
В ПОЛИМЕРАХ

УДК 541.64

**ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НА НЕКОТОРЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

© 2020 г. А. С. Шуршина^а, М. В. Базунова^а, В. В. Чернова^а, А. Р. Галина^а,
Р. Ю. Лаздин^а, Е. И. Кулиш^{а,*}

^а Башкирский государственный университет. Химический факультет
450076 Уфа, Заки Валиди 32, Россия

*e-mail: onlyalena@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 15.01.2020 г.

Исследованы пленки на основе натриевой соли сукцинамида хитозана, полученные из водных растворов. Установлено, что процесс сорбции паров воды пленками полимера протекает в аномальном режиме диффузии, а коэффициенты диффузии воды и лекарственного препарата диоксидина в пленках зависят от толщины образцов и концентрации полимера в исходном растворе. Предполагается, что зависимость коэффициентов диффузии от условий приготовления пленок определяется различием в надмолекулярной организации пленок, формирующихся при разных условиях, а также различием в шероховатости поверхности пленок.

DOI: 10.31857/S2308112020040100

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск био- и гемосовместимых полимеров для создания имплантатов, ранезаживляющих покрытий, матриц для тканевой инженерии и т.д. — одно из важнейших направлений разработки в области материалов медицинского назначения [1]. В качестве основы для создания подобного рода материалов перспективным представляется использование аминоподсахарида хитозана и его производных, например сукцинамида хитозана, обладающих комплексом уникальных свойств, таких как биосовместимость с тканями организма, бактериостатичность и способность к биодеградации [2, 3].

Известно, что надмолекулярная структура полимера в растворе, обусловленная его химическим строением и концентрацией раствора, а также наличием в растворе обратимо деформируемой сетки зацеплений макромолекул, будет оказывать решающее влияние на физико-химические свойства формируемого из раствора материала [4, 5].

Одними из важнейших физико-химических свойств раневых покрытий являются сорбционные и транспортные свойства [6], которые находят своё отражение в процессах диффузии низкомолекулярных веществ различной природы.

Число работ, посвященных изучению процессов диффузии в полимерах, традиционно велико. Это связано с тем, что диффузия играет первостепенную роль в диализе, проницаемости мембран и тканей, прогнозировании защитных свойств полимерных покрытий и т.д. [7–12]. Для создания полимерных пленок с контролируемым выходом лекарственного препарата первостепенно изучение процесса проникновения воды в полимерную матрицу, поскольку необходимым условием, обеспечивающим диффузионный транспорт лекарственного вещества из матрицы, является ее набухание в воде. Под влиянием диффундирующих в пленку молекул воды полимерная матрица может претерпевать различные изменения, связанные с перестройкой структуры материала. Молекулы воды, обладая значительно большей подвижностью по сравнению с высокомолекулярным веществом, проникают внутрь полимерного материала, увеличивая свободный объем образца. В свою очередь любые изменения, происходящие в надмолекулярной структуре полимера, могут сказаться на комплексе его свойств, в том числе и на процессах диффузии [7].

Изменения в надмолекулярной структуре полимерной матрицы могут происходить под влиянием разных факторов. Так, нами были обнаружены конформационные и надмолекулярные изменения в растворах хитозана при изменении pH

раствора [13], добавлении осадителя к раствору полимера [14], введении низкомолекулярных электролитов [15], в том числе и лекарственных веществ [16–19]. Как было показано в работах [16–19], лекарственное вещество фактически модифицирует полимерную матрицу, что находит закономерные изменения в процессах диффузии.

Цель настоящей работы – анализ диффузионных характеристик и некоторых других свойств пленочных полимерных материалов, полученных из водных растворов натриевой соли сукцинамида хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования была натриевая соль сукцинамида хитозана (СХ), с $M = 67 \times 10^3$ (ТУ 9284-027-11734126-08) производства Закрытого акционерного общества “Биопрогресс” (Щёлково, Россия). Степень замещения СХ по аминогруппам 75%. Степень деацетилирования хитозана, из которого была получена СХ, составляла 82%. В качестве лекарственного вещества использовали антибиотик диоксидин.

Пленки получали методом полива раствора СХ на поверхность стекла чашки Петри. Растворителем служила бидистиллированная вода. Концентрацию СХ в исходном растворе варьировали от 0.5 до 7 г/дл. Для приготовления лекарственно-наполненных пленок антибиотик, растворенный в небольшом количестве воды (2 мл), добавляли при перемешивании к раствору СХ непосредственно перед формированием пленок. Содержание лекарственного вещества в пленке составляло 0.1 моль/моль звена СХ. Изотермический отжиг предварительно сформированных пленок проводили при температуре 120°C.

Опыты по сорбции воды пленками СХ выполняли при влажности 100% в термостатируемых условиях ($T = 25^\circ\text{C}$). Относительное количество воды m_t , поглощаемое пленочным образцом СХ за время t , определяли весовым методом, выдерживая образцы в эксикаторе в парах воды, и рассчитывали по формуле

$$m_t = \frac{\Delta m_t}{m_0},$$

где m_0 – исходная масса СХ в пленке, Δm_t – разница между массой пленки в момент времени t и исходной массой СХ в пленке.

Погрешность эксперимента при доверительной вероятности 0.95 и количестве параллельных опытов, равном 5, не превышает 3%.

Для изучения кинетики высвобождения лекарственного вещества образец пленки помещали в ячейку с дистиллированной водой. Выделяющийся в водную фазу антибиотик регистрировали спектрофотометрически (на спектрофотометре

“Specord M-40” в области 220–350 нм) при длине волны, соответствующей максимуму поглощения лекарственного вещества в УФ-области спектра. Количество лекарственного вещества, высвободившегося из пленки к моменту времени t , оценивали по калибровочной зависимости.

Погрешность эксперимента при доверительной вероятности 0.95 и количестве параллельных опытов, равном 5, была не более 3%.

Для определения степени кристалличности пленок СХ получали дифрактограммы с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4. Съемку проводили при комнатной температуре в области углов $2\theta = 5^\circ\text{--}750^\circ$. Использовали излучение меди CuK_α . Рабочее напряжение на рентгеновской трубке составляло 40 кВ. Сила тока 30 мА. Горизонтальная щель на трубке 8 мм, вертикальная – 2 мм.

Размеры агрегатов в растворах СХ измеряли на фотонном корреляционном спектрометре динамического рассеяния света “ZetasizerNano” (фирмы “Malvern”, Великобритания).

Сканирование образцов пленок проводили на атомно-силовом микроскопе “Agilent 5500AFM” (“Agilent”, США) в полуконтактном режиме на воздухе с использованием кремниевых зондов PPP-NCL (Nanosensors) с жесткостью 34 Н/м и резонансной частотой 172 кГц. Для визуализации сканируемых объектов применяли программу Pi-coView 1.20.

Упругие свойства поверхности пленок исследовали в режиме силовой спектроскопии. Для этого при подводе зонда к поверхности измеряли зависимость силы от расстояния, так называемые силовые кривые. Оценка Упругие свойства (эффективный модуль Юнга) пленок оценивали путем анализа полученной зависимости в рамках модели контактной механики Герца по выражению для зависимости глубины индентирования h от силы F [20]:

$$h = \left(\frac{F^2}{RE_{eff}^2} \right)^{1/3},$$

где R – радиус острия зонда, E_{eff} – эффективный модуль Юнга.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что решение диффузионного уравнения

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2}, \quad (1)$$

вытекающего из второго закона Фика, представляет собой сложную математическую задачу. J. Crank [21] предложил решение уравнения (1) для десорбции низкомолекулярного компонента

Таблица 1. Коэффициенты диффузии воды в пленках СХ, полученных из водных растворов, и плотность пленок

Толщина пленки, мм	Концентрация СХ в исходном растворе, г/дл	$D_n \times 10^{10}$, см ² /с	$D_k \times 10^{10}$, см ² /с	Плотность пленки, г/см ³
0.02	1.0	3.08	1.54	1.34
0.05	1.0	3.27	1.76	1.34
0.10	1.0	3.98	2.00	1.33
0.20	1.0	4.26	1.92	1.32
0.10	0.5	3.56	1.95	1.34
0.10	3.0	4.71	2.22	1.30
0.10	5.0	3.86	2.11	1.31
0.10	7.0	3.23	0.98	1.34

из пластины толщиной L с постоянным коэффициентом диффузии, которое распадается на два случая: для больших и малых времен эксперимента. Применяя данный результат к процессу сорбции пленкой паров воды, можно ожидать, что если время эксперимента t мало, так что отношение массы пленки, сорбирующей воду в течение этого времени m_t , к массе равновесно набухшей пленки m_∞ меньше 0.5, то

$$m_t/m_\infty = [16D_n t/\pi L^2]^{0.5}, \quad (2)$$

а при условии $m_t/m_\infty > 0.5$

$$m_t/m_\infty = 1 - [8/\pi^2 \exp(-\pi^2 D_k t/L^2)] \quad (3)$$

Здесь L – толщина пленочного образца, D_n и D_k – коэффициенты диффузии на начальном и конечном этапе сорбции.

Таким образом, если диффузия подчиняется закону Фика, на начальном этапе процесса должна существовать линейная связь между m_t/m_∞ и $t^{1/2}$. Кроме того, коэффициенты диффузии, определенные на начальном и конечном этапе процесса, должны совпадать.

Для оценки режима переноса вещества можно воспользоваться и уравнением Ritger–Peppas [22]

$$\frac{m_t}{m_\infty} = kt^n, \quad (4)$$

где k – константа, связанная с параметрами взаимодействия полимер–диффундирующее вещество, n – показатель, характеризующий режим переноса вещества.

В том случае, если транспорт вещества осуществляется по классическому диффузионному механизму, то показатель n должен быть близок к 0.5. Если перенос вещества лимитируется релаксационными явлениями и имеет место так называемая аномальная диффузия, то $n > 0.5$. В ряде случаев показатель n может принимать значения меньше 0.5, что свидетельствует о реализации псевдонормального механизма диффузии.

В реальных полимерных системах процессы диффузии низкомолекулярных веществ редко протекают по классическому “нормальному” механизму [23]. Отклонение механизма диффузии от фиковского может быть обусловлено различными факторами. Так, оно может быть вызвано агрегацией лекарственного вещества [24, 25] или образованием самостоятельной фазы лекарства в полимере [26, 27]. Авторы работы [28] связывают указанное отклонение с включением фазового переноса в режим диффузии, которое следует ожидать при наличии пористой структуры смесей. Аномальную диффузию связывают с релаксационными процессами перестройки структуры, происходящей в полимере под влиянием растворителя, и неравновесной структурой полимерной матрицы [29], а также с высокой плотностью сшивки [30, 31]. В работе [32] отклонение диффузии от фиковского режима объясняли сильным физическим взаимодействием лекарства с полимером, а в работе [33] – пористостью и природой матрицы, а также со скоростью поглощения воды.

Кинетические кривые сорбции паров воды пленками СХ имеют вид, типичный для неограниченно набухающих полимеров. Представление сорбционных данных в координатах уравнения (4) позволяет вычислить параметр n , характеризующий режим процесса диффузии. Параметр n , определенный для СХ, равен 0.6, т.е. $n > 0.5$. Этот факт указывает на то, что диффузия является аномальным режимом (аномальный режим диффузии часто наблюдается для полимеров, находящихся ниже температуры стеклования, и связан с замедленностью релаксационных процессов в стеклообразных полимерах) [10].

Рассчитанные по формулам (2) и (3) коэффициенты диффузии воды в пленках СХ на начальном и конечном участке сорбции приведены в табл. 1.

Обращает на себя внимание следующий факт: коэффициенты диффузии на начальном и конеч-

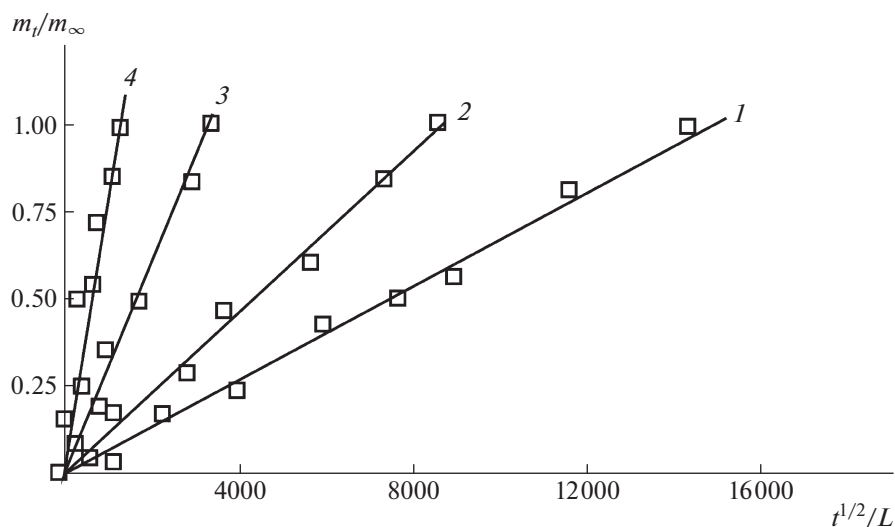


Рис. 1. Кривые сорбции паров воды пленками СХ, полученными из 1%-ного раствора. Толщина пленки 0.02 (1), 0.05 (2), 0.1 (3) и 0.2 мм (4).

ном участке не совпадают, что подтверждает отклонение процесса диффузии от классического механизма Фика. Также можно отметить, что коэффициент диффузии зависит от толщины пленки и концентрации полимера в исходном растворе, что также свидетельствует об отклонении режима сорбции паров воды пленками СХ от классического режима и реализации аномального режима диффузии.

Зависимость кинетических кривых сорбции от толщины образца является одним из характерных признаков аномальной диффузии, когда кривые сорбции в приведенных координатах $m_t/m_\infty - t^{1/2}/L$ не совпадают друг с другом (рис. 1).

Кроме того, существует зависимость коэффициента диффузии воды от исходной концентрации полимера в растворе (табл. 2).

Зависимость коэффициента диффузии от толщины пленки и от концентрации полимера в ис-

ходном растворе указывает на то, что пленки одного и того же полимера, различающиеся толщиной или временем сушки, не равнозначны со структурно-физической точки зрения.

Получение пленок методом полива из растворов с последующим испарением растворителя — сложный многостадийный процесс. Сначала возникают конвекционные токи вследствие испарения растворителя и увеличения концентрации полимера на границе раздела фаз раствор–воздух. Наблюдающееся повышение вязкости системы приводит к застудневанию граничного слоя, которое затем распространяется вглубь системы. Растворитель в дальнейшем испаряется, проходя через слой студня и увеличивая тем самым число контактов между звеньями макромолекул. Эта стадия сопровождается уменьшением толщины пленки и сокращением объема системы.

Таблица 2. Некоторые характеристики топографии поверхности пленок образцов СХ

Толщина пленки, мм	Концентрация полимера в исходном растворе, %	Среднеквадратичная шероховатость, нм	Максимальная высота пика, нм	Максимальная глубина впадины, нм	E_{eff} , ГПа
0.02	1.0	3.20	24.5	9.2	3.5
0.05	1.0	3.84	32.4	11.4	5.3
0.10	1.0	4.49	40.1	14.7	7.4
0.20	1.0	6.36	42.0	13.1	6.9
0.10	3.0	8.49	67.1	18.4	9.3
0.10	5.0	7.67	64.9	16.8	8.1
0.10	7.0	7.13	64.0	16.3	8.2

В результате морфология пленок, получаемых в процессе удаления растворителя, а также шероховатость их поверхности, определяются во многом условиями получения пленок, такими как температура, скорость десорбции растворителя, скорость формирования кристаллических областей, препятствующих диффузии растворителя в полимере и т.д.

Можно предположить, что различие во времени высыхания пленок, обусловленное различием в толщине пленок или в концентрации исходного раствора, предопределяет различную степень кристалличности формируемых пленочных образцов или различие в надмолекулярной организации аморфной фазы полимеров.

Рентгеноструктурный анализ пленочных образцов СХ с разной толщиной, сформированных из растворов с различной исходной концентрацией полимера, показывает, что они действительно несколько отличаются, хотя и непринципиально (рис. 2). Соответственно степени кристалличности изменяется и плотность полимерных пленок (табл. 1).

Поскольку первичные кристаллические структуры возникают из надмолекулярных структур аморфного полимера с дальнейшей их агрегацией и образованием сложных микроскопических структур, можно однозначно утверждать, что если надмолекулярное состояние полимера в растворах различной концентрации различно, то различна и надмолекулярная структура полимерных пленок.

Размер молекулярных агрегатов в растворах СХ, определенный методом динамического светорассеяния в диапазоне концентраций 0.1–0.5%, равен 142–164 нм. Число молекул, входящих в агрегат, по данным работы [34], составляет в среднем 10–20 и практически не изменяется с ростом концентрации полимера в растворе. Однако число агрегатов с повышением концентрации значительно увеличивается. Об этом однозначно свидетельствуют как вискозиметрические [35], так и реологические данные [36], из которых видно, что при повышении концентрации СХ в растворе более 1% имеет место резкий рост динамической вязкости, обусловленный именно взаимодействием макромолекулярных цепей между собой и массовым образованием агрегатов полимеров в растворе. В результате пленки, сформированные из растворов с различной исходной концентрацией, имеют разную надмолекулярную структуру.

На АСМ-изображениях поверхности пленок СХ, представленных на рис. 3, видно, что изменение концентрации полимера в исходном растворе существенно сказывается на структуре пленки. Пленки, полученные из растворов концентрацией 1% и менее характеризуются структурой, состоящей из мелких зерен надмолекулярных обра-

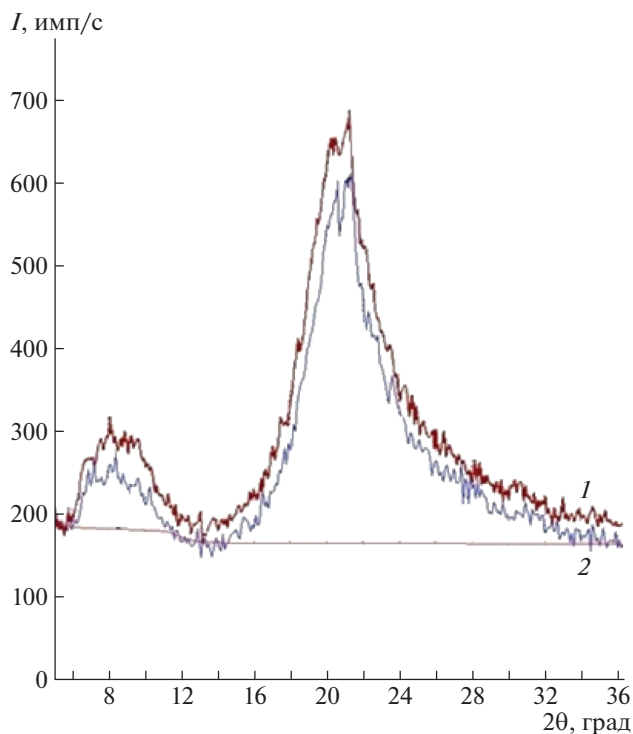


Рис. 2. Рентгенограмма пленочного образца СХ толщиной 0.1 мм, полученного из 1.0% (1) и 3%-ных растворов (2).

зований с размером порядка нанометров. При концентрации полимера в исходном растворе 3% пленки имеют сетеподобную структуру, образованную нитевидными надмолекулярными образованиями с диаметром порядка 10 нм. При повышении концентрации СХ в растворе до 5% формируются продолговатые зернистые структуры длиной в несколько микрон, а при концентрации 7% возникает сложная структура, состоящая из слабо выраженных надмолекулярных образований.

Очевидно, что при формировании пленки в процессе испарения растворителя глобулярные ассоциаты, которые находятся в растворе, по мере удаления растворителя разворачиваются и на поверхности пленок формируются нитеподобные и продолговатые надмолекулярные структуры.

Приготовленные пленки характеризуются различиями в шероховатости поверхности (рис. 4).

Также обращает на себя внимание тот факт, что различие в толщине пленок меньше сказывается на их шероховатости, нежели различие в концентрации полимера в исходном растворе (табл. 2). При этом значения модуля упругости пленочных образцов E_{eff} коррелируют с величиной среднеквадратичной шероховатости поверхности.

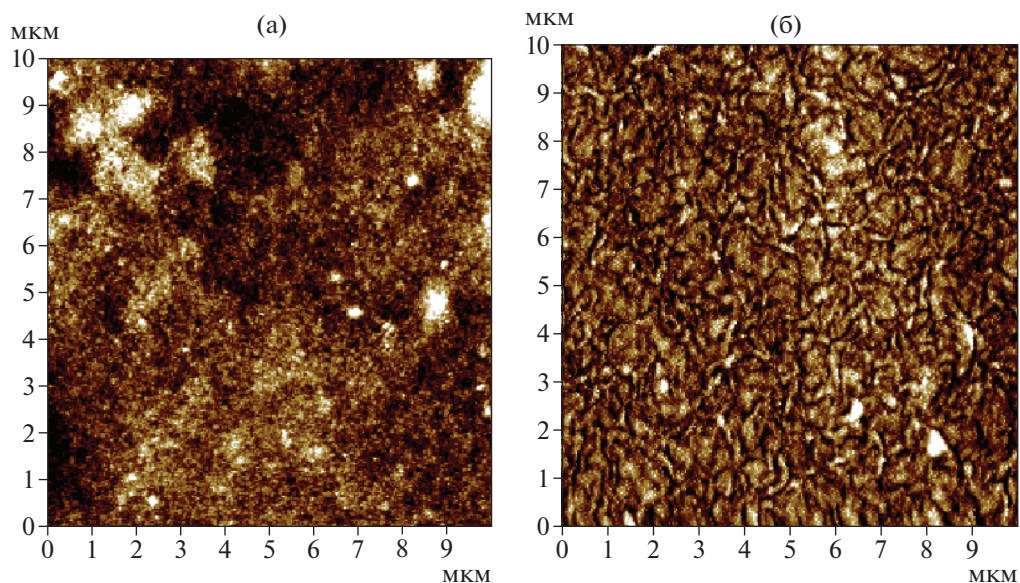


Рис. 3. Фазово-контрастные АСМ-изображения поверхности пленок СХ толщиной 0.1 мм, полученных из 1.0% (а) и 5%-ных растворов (б).

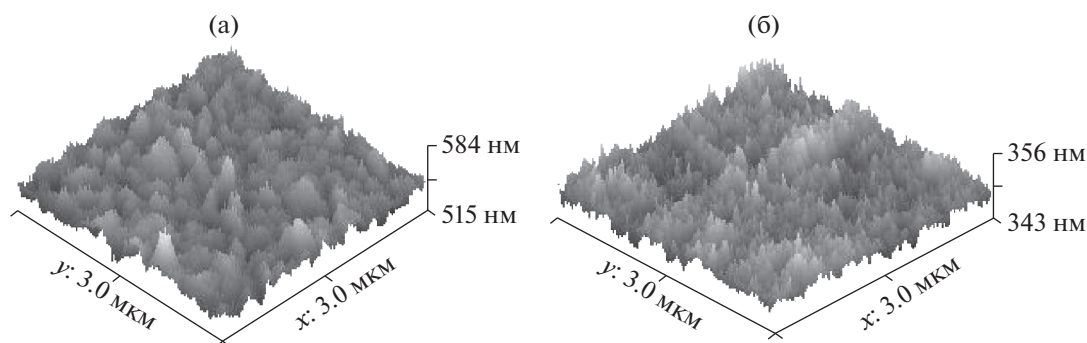


Рис. 4. Трехмерное АСМ-изображение участка поверхности пленок СХ толщиной 0.1 мм, полученных из 1.0% (а) и 5%-ных растворов (б).

В том случае, когда пленка СХ содержит лекарственное вещество, безусловно, должна существовать взаимосвязь между процессом сорбции воды пленкой и транспортом лекарственного вещества из нее (так как навстречу диффузионному потоку воды, движущемуся в объем полимера, из пленки в воду движется диффузионный поток лекарственного вещества). В связи с этим можно ожидать, что найденные особенности процесса сорбции воды найдут свое отражение в особенностях диффузии лекарственного препарата из полимерной матрицы.

На рис. 5 представлены типичные экспериментальные кривые выхода лекарственного вещества диоксидина из пленок. Выбор диоксидина в данном случае основывался на том, что, как было показано ранее [37], лекарственные вещества-неэлектролиты, к которым относится и диоксидин, фактически не влияют на состояние по-

лимерной матрицы, имеющей полиэлектролитную природу.

С целью придания пленкам нерастворимости в воде был использован один из приемов структурной модификации полимеров, а именно изотермический отжиг. Он сопровождается релаксацией сформированных в ходе получения пленки неравновесных надмолекулярных структур, и, как следствие, релаксацией свободного объема. Результатом этих процессов является увеличение плотности упаковки макромолекул и, очевидно, повышение степени структурирования системы.

Как видно из сравнения кинетических кривых, в случае растворимых и не растворимых в воде пленок они существенно различаются.

Когда пленка является водорастворимой, процесс выделения лекарственного вещества из пленки происходит быстро (в течение 1 ч). Скорость высвобождения антибиотика в данном слу-

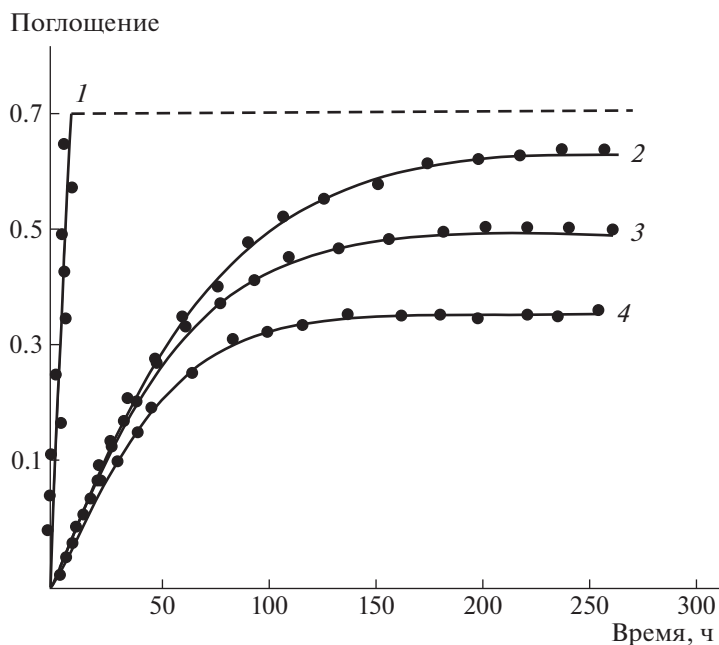


Рис. 5. Кинетические кривые выхода диоксидина из пленок СХ, не подвергнутых (1) и подвергнутых изотермическому отжигу в течение 30 (2), 60 (3) и 120 мин (4).

чае определяется соотношением скорости диффузии лекарства из пленки и скорости растворения полимерной матрицы. Когда пленка не растворима в воде, диффузия лекарственного вещества происходит существенно медленнее, причем кинетическая кривая выходит на явно выраженный предел, соответствующий равновесному выходу лекарственного вещества. Чем больше время изотермического отжига, тем меньше скорость выхода лекарственного вещества. Как показала обработка экспериментальных зависимостей в координатах уравнения (4), изотермический отжиг пленок приводит к закономерному уменьшению показателя n и его приближению к

0.5, соответствующему диффузии по классическому механизму (табл. 3).

Таким образом, в закономерностях выхода лекарственного вещества из полимерной матрицы также проявляется влияние надмолекулярной организации полимерной матрицы на процессы диффузии. Оно заключается в зависимости коэффициентов диффузии от толщины пленочных образцов и концентрации полимера в исходном растворе. Следовательно, варьируя концентрацию полимера в исходном растворе и толщину пленочного покрытия, можно регулировать как процессы сорбции паров воды пленками натриевой

Таблица 3. Показатель n в уравнении (4) и коэффициенты диффузии лекарственного препарата диоксидина в пленках СХ, полученных из водных растворов

Толщина пленки, мм	Концентрация СХ в исходном растворе, г/дл	Время изотермического отжига, мин	n	$D_n, \times 10^{10}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_k, \times 10^{10}, \text{см}^2/\text{с}$
0.02	1.0	120	0.50	1.05	0.98
0.05	1.0	120	0.50	1.11	1.02
0.10	1.0	30	0.57	1.88	1.56
0.10	1.0	60	0.53	1.65	1.30
0.10	1.0	120	0.51	1.21	1.15
0.20	1.0	120	0.51	1.45	1.23
0.10	0.5	120	0.50	1.01	0.96
0.10	3.0	120	0.51	1.37	1.28
0.10	5.0	120	0.51	1.35	1.26
0.10	7.0	120	0.50	1.28	1.20

соли сукцинамида хитозана, так и процессы выделения лекарственного вещества из этих пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения исследования было установлено, что процессы сорбции паров воды пленками натриевой соли сукцинамида хитозана не подчиняются закону Фика и протекают в аномальном режиме диффузии. Показана зависимость коэффициентов диффузии сорбции паров воды и выхода лекарственного препарата диоксида от толщины пленочных образцов и концентрации полимера в исходном растворе. Утверждается, что причиной этого является различие в надмолекулярной организации и степени кристалличности пленочных образцов, приводящее к различной плотности, а также различие в шероховатости поверхности пленок. Установлено, что изотермический отжиг пленочных образцов сопровождается повышением их плотности, уменьшением коэффициентов диффузии, а также сменой режима сорбции с аномального на нормальный, подчиняющийся закону Фика. Найдена корреляция между коэффициентами диффузии воды и лекарственного вещества антибиотика диоксида в полимерной пленке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-33-90093).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшенев В.Н., Ершов Ю.А., Телешев А.Т., Склянчук Е.Д., Просвиринов А.А., Григорьев С.А. // Медицинская техника. 2014. № 1. С. 30.
2. Скрябин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002.
3. Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Арзамасцев А.П., Болгов А.А. // Вестн. Воронежского гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 2. С. 73.
4. Успенский С.А., Сони́на А.Н., Вихорева Г.А., Чернышенко А.О., Кечекьян А.С., Оболонков, Е.С., Гальбрайт Л.С. // Хим. волокна. 2010. № 6. С. 18.
5. Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Rogovina L.Z., Dubrovina L.V., Komarova L.I., Shaposhnikova V.V., Ryabev A.N., Salazkin S.N., Papkov V.S. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 10. P. 1046.
6. Шаблин Д.В., Павленко С.Г., Евлевский А.А., Бондаренко П.П., Хуранов А.А. // Фундаментальные исследования. 2013. № 12. С. 361.
7. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984.
8. Yasuda H., Lamaze C.E. // J. Polym. Sci. 1971. № 9. P. 1537.
9. Иорданский А.Л., Штерензон А.Л., Моисеев Ю.Б., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1979. Т. 67. № 8. С. 1460.
10. Панков С.В., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
11. Park G.S., Crank J. Diffusion in Polymers. London; New York: Acad. Press, 1968.
12. Pollak M.E. // J. Macromol. Sci. 1971. V. 5. № 4. P. 809.
13. Chernova V.V., Shurshina A.S., Bazunova M.V., Kulish E.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 4. P. 647.
14. Bazunova M.V., Shurshina A.S., Chernova V.V., Kulish E.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. № 10. P. 1014.
15. Chernova V.V., Tuktarova I.F., Kulish E.I. // Appl. Biochem. Microbiol. 2016. V. 52. № 5. P. 525.
16. Kulish E.I., Shurshina A.S., Kolesov S.V. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 3. P. 289.
17. Kulish E.I., Shurshina A.S., Kolesov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. № 4. P. 76.
18. Kulish E.I., Shurshina A.S., Chernova V.V., Zakharov V.P. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 3. P. 244.
19. Shurshina A.S., Galina A.R., Chernova V.V., Kuzina L.G., Kulish E.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 1. P. 135.
20. Butt H., Cappella B., Kappl M. // Surf. Sci. Rep. 2005. V. 59. № 1–6. P. 1.
21. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
22. Hall P.J., Thomas K.M., Marsh H. // Fuel. 1992. V. 71. № 11. P. 1271.
23. Померанцев А.Л. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2003.
24. Ukhatskaya E.V., Kurkov S.V., Matthews S.E., Fagui El., Amiel C., Dalmas F., Loftsson T. // Int. J. Pharm. 2010. V. 402. № 1–2. P. 10.
25. Zouvelekis D., Yannakopoulou K., Mavridis I.M., Antoniadou-Vyza E. // Carbohydr. Res. 2002. V. 337. № 15. P. 1387.
26. Zeng J. // PhD thesis. Georgia Institute of Technology USA, 2004.
27. Косенко Р.Ю., Иорданский А.Л. // Хим.-фармацевт. журн. 2007. Т. 41. № 12. С. 30.
28. Zhul'kina A.L., Ivantsova E.L., Filatova A.G., Kosenko R.Yu., Gumargaliev K.Z., Iordanskii A.L. // Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. № 3. P. 464.
29. Pulyalina A.Yu., Polotskaya G.A., Kalyuzhnaya L.M., Saprykina N.N., Sushchenko I.G., Meleshko T.K., Toikka A.M. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 8. P. 856.
30. Pavlyuchenko V.N., Ivanchev S.S., Primachenko O.N., Khaikin S.Y., Danilichev V.F., Proshina V.S., Trunov V.A., Lebedev V.T., Kul'velis Y.V. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 4. P. 323.
31. Chen Y., Liang Y., Chen N., Guo Y.W., Ye Y.C. // Iranian Polym. J. 2010. V. 19. № 7. P. 531.
32. Singh B., Chauhan N. // Acta Biomat. 2008. V. 4. № 5. P. 1244.
33. Gong K., Braden M., Patel M.P., Rehman I.U. // J. Pharm. Sci. 2007. № 8. P. 2048.
34. Philippova O.E., Korchagina E.V. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 7. P. 552.
35. Bazunova M.V., Chernova V.V., Lazdin R.Y., Zakharov V.P., Kulish E.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 6. P. 1039.
36. Bazunova M.V., Shurshina A.S., Chernova V.V., Kulish E.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. № 6. P. 1014.
37. Shurshina A.S., Galina A.R., Kulish E.I. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 3. P. 303.