

УДК 541.64:532.7:547.995.1

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА И КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 2021 г. А. М. Бочек^{a,*}, Е. Н. Попова^a, В. К. Лаврентьев^a, Б. З. Волчек^a,
Е. Н. Власова^a, И. В. Зубров^a

^a Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: abochek@mail.ru

Поступила в редакцию 16.07.2021 г.

После доработки 27.08.2021 г.

Принята к публикации 10.09.2021 г.

Изучены реологические свойства водных растворов хитозана и карбоксиметилхитозана с добавками наночастиц монтмориллонита. Методами рентгеноструктурного, термогравиметрического анализа и ИК-фурье-спектроскопии исследована структурная организация и термостойкость композиционных пленок. Наночастицы монтмориллонита в пленках находятся в эксфолированном состоянии. Анализ ИК-фурье-спектров композиционных пленок продемонстрировал различия во взаимодействии макромолекул полисахаридов с функциональными группами на поверхности нанопластин. Введение наночастиц в матрицы двух полисахаридов не привело к существенному изменению термостойкости полученных пленок.

DOI: 10.31857/S2308113921060061

Модификация свойств пленок и волокон на основе природных и синтетических полимеров путем введения в их состав наночастиц разного происхождения – актуальная задача настоящего времени не только в научном, но и в прикладном отношении. Таким путем можно добиться заметного улучшения физико-механических характеристик полимерных изделий, а также повышения их термостойкости, барьерных свойств (как мембран) и т.д. [1–3]. Полимерные нанокомпозиты на основе полисахаридов с добавками наночастиц разного происхождения являются перспективным направлением в разработке технологий получения упаковочных материалов с пониженной газопроницаемостью для пищевых продуктов [4, 5], они могут быть использованы также для нужд сельского хозяйства, для медицинских целей и в косметическом производстве [6–10].

Получение пленок и волокон на основе полисахаридов происходит по “растворной технологии”, т.е. вначале всегда нужно приготовить раствор полимера в конкретном растворителе. В случае полимерных нанокомпозитов, в раствор полисахарида вводят суспензию наночастиц. В зависимости от условий приготовления суспензии наночастиц, природы используемого растворителя и способа их введения в раствор полимера

могут быть получены полимерные нанокомпозиты с различными свойствами растворов и разной структурной организацией наночастиц в полимерной матрице. Свойства пленок и волокон предопределяются предысторией полимеров и их смесей в растворах. Было обнаружено, что в некоторых растворах и расплавах полимеров наблюдается снижение вязкости смесей при введении в них небольшого количества наночастиц, а при дальнейшем увеличении концентрации наполнителей происходит рост вязкости смесей. Факторы, оказывающие влияние на вязкость систем (растворов, расплавов полимеров) с наночастицами подробно рассмотрены в работе [11].

На примере полимерных нанокомпозитов на основе хитозана с добавками наночастиц монтмориллонита (ММТ) наглядно прослеживаются противоречивые результаты о структурной организации ММТ. В ряде работ показано, что наночастицы ММТ в матрице хитозана находятся в интеркалированной [12–14] или эксфолиированной формах [15, 16], что во многих растворителях наночастицы ММТ не переходят в эксфолиированное состояние и сохраняют слоистую структуру [15, 17].

Одним из недостатков растворов хитозана и гелей на его основе можно назвать растворение полисахарида в кислых средах (водных растворах органических и минеральных кислот), что не всегда удобно для их применения в биомедицине. С целью придания хитозану растворимости в воде проводят его химическую модификацию.

Так, представлены водорастворимые производные хитозана, содержащие гидроксипропильные, карбоксиметильные, карбоксиэтильные, сульфатные, фосфатные группы, а также водорастворимые сополимеры хитозана [18–22]. Наиболее доступным способом получения водорастворимого производного хитозана является синтез карбоксиметилхитозана (КМХ). Условия синтеза карбоксиметилхитозана близки к условиям (технологии) производства широко применяющейся карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). В зависимости от способа приготовления суспензии ММТ при ее дальнейшем введении в раствор КМЦ в композиционной пленке наночастицы ММТ могут быть в интеркалированной или эксфолиированной формах [23, 24]. В разной степени могут изменяться и реологические свойства растворов смесей полисахаридов с добавками наночастиц ММТ. При синтезе КМХ в макромолекулах полисахарида образуются такие же функциональные группы, как у КМЦ (карбоксиметильные), и можно ожидать проявления свойств растворов, характерных как для хитозана, так и для КМЦ.

В связи с этим, сравнительные исследования реологических свойств растворов хитозана и КМХ с добавками наночастиц ММТ, а также структурной организации наночастиц в полимерных пленках изученных полисахаридов вызывают большой интерес.

Цель настоящей работы – изучение влияния наночастиц ММТ на реологические свойства растворов хитозана и КМХ, на структурную организацию и термостойкость полученных композиционных пленок, выявление различий во взаимодействии макромолекул двух полисахаридов с функциональными группами на поверхности наноластин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала выбрали образец хитозана, выделенный из панцирей крабов (“Биопрогресс”, Россия) со степенью дезацетилирования 80% и молекулярной массой 1.15×10^5 . На основе этого хитозана синтезировали ряд образцов КМХ согласно методике, описанной в работе [18, 21]. Для приготовления водных растворов КМХ использовали образец со степенью замещения 0.7 [25].

Готовили 3.0% растворы хитозана в водном 2% растворе уксусной кислоты и КМХ в дистиллированной воде.

Монтмориллонит предварительно заливали дистиллированной водой и перемешивали в магнитной мешалке в течение 6 ч, после чего дополнительно диспергировали в течение 0.5 ч на ультразвуковой установке “ИЛ 100-6” (Россия). Получали 5% дисперсию ММТ, в которой наночастицы пребывают в эксфолиированной форме (это будет показано при изучении методом РСА структуры ММТ в суспензии в воде). Затем суспензию ММТ в заданных количествах относительно массы полисахарида в растворе добавляли в растворы и механически перемешивали в течение 4 ч, дополнительно подвергая ультразвуковому воздействию в течение 30 мин.

Реологические свойства растворов исследовали с помощью ротационного вискозиметра “Реотест 2.1” с рабочим узлом цилиндр–цилиндр в диапазоне напряжения 3–600 и температуре от 20 до 40°C. Композиционные пленки получали методом сухого формования с помощью лабораторной фильеры с регулируемым зазором путем нанесения раствора на стеклянные пластины при 20°C и последующей сушки при 25°C. Сформованные пленки снимали после сушки в течение четырех суток.

Для изучения структурной организации пленок применяли методы рентгеноструктурного анализа и ИК-фурье-спектроскопии. Полученные образцы исследовали рентгеновским методом на установке “Дрон-2.0”. Использовали излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром. Образцы готовили в виде пакета пленок, толщиной 1–2 мм. Съемку осуществляли в режиме “на просвет”.

ИК-фурье-спектры пленок снимали на спектрометре “Vertex-70” фирмы “Bruker”. Для того чтобы не нарушить структуру пленок, ИК-спектры снимали с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения “Pike”.

Термостойкость пленок исследовали методом ТГА на установке “TG 209 F1” фирмы “Netzsch” в диапазоне температуры 30–800°C при скорости нагревания 10 град/мин в инертной среде (аргон). Образцы помещали в открытый керамический тигель (Al_2O_3). Масса образцов составляла 2–3 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые течения исследованных систем представляют собой неполные кривые течения, характерные для полимерных растворов (рис. 1). Можно заметить, что вязкость раствора хитозана существенно больше вязкости раствора КМХ (кривые 1). Это может быть обусловлено двумя

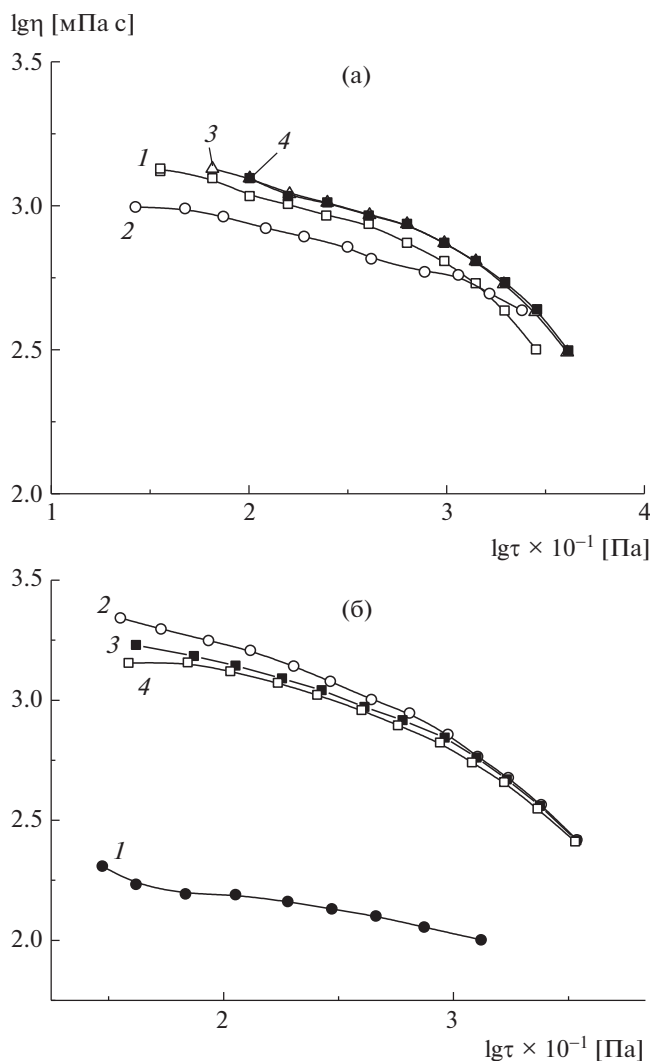


Рис. 1. Кривые течения (*1*) 3%-ных растворов хитозана (а) и КМХ (б) с добавками ММТ (2–4) при 20°C. Здесь и на рис. 4–11 содержание добавок ММТ 2, 4 и 6 мас. % соответственно.

причинами. С одной стороны, в процессе синтеза КМХ происходит деструкция макромолекул хитозана, т.е. молекулярная масса эфира хитозана меньше, что, в свою очередь, должно отразиться на вязкости растворов одинаковой концентрации [25]. С другой стороны, термодинамическое средство полимера с растворителем в уксуснокислом растворе хитозана и водном растворе к КМХ различно. Эти факторы объясняют различия в величине вязкости растворов двух полисахаридов. Ветвь структурной вязкости наблюдается для двух изученных систем при напряжении сдвига больше $320 \text{ Па} \times 10^{-1}$ ($\lg \tau > 2.5$). Форма кривых течения с ростом концентрации ММТ изменяется незначительно. Видно, что в растворах хитозана по мере увеличения количества ММТ прослежи-

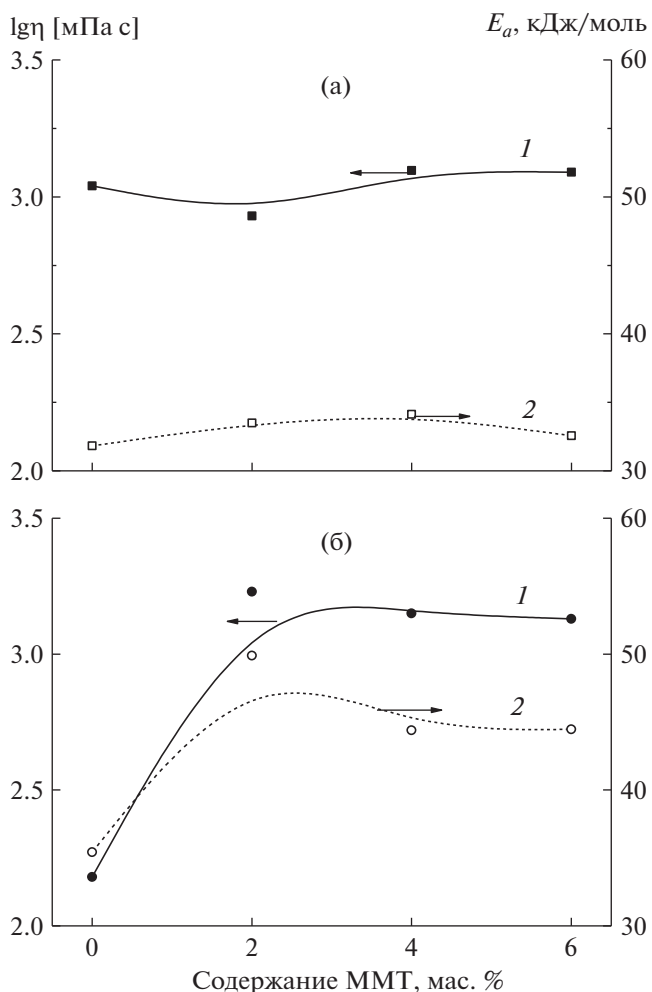


Рис. 2. Зависимости вязкости (*1*) при $\lg \tau 2.0$ и E_a (*2*) от содержания ММТ в растворах хитозана (а) и КМХ (б).

вается незначительный рост вязкости, тогда как в растворе КМХ наблюдается сильное увеличение вязкости при введении 2% ММТ и незначительное повышение вязкости при более высоких значениях концентрации минерального наполнителя.

На основании температурных зависимостей вязкости систем (в интервале от 20 до 40°C) были рассчитаны значения теплоты активации вязкого течения растворов E_a , которая отражает прочность их структуры (рис. 2).

Видно, что при введении ММТ в уксуснокислый водный раствор хитозана вязкость вначале немного снижается (2% ММТ), а при большем содержании наполнителя происходит незначительное ее повышение. В целом, прослеживается тенденция небольшого повышения вязкости растворов смесей, и прочность структуры растворов (E_a) изменяется незначительно. Подобную кар-

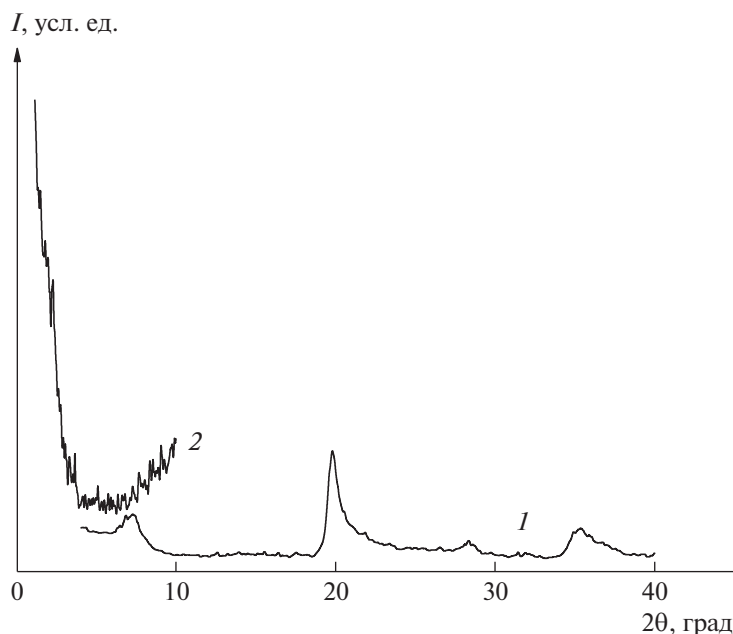


Рис. 3. Рентгенодиффрактограммы ММТ (1) и суспензии ММТ в воде (2).

тину (снижение вязкости в области малых добавок ММТ) можно было наблюдать для растворов КМЦ в воде [24], целлюлозы в смешанном растворителе *N*-метилморфолин-*N*-оксиде с ДМФА [26] и хитозана с ММТ [16]. Снижение вязкости в области малых добавок ММТ может быть вызвано рядом причин: адсорбцией определенной доли макромолекул полисахарида на поверхности наночастиц, что приводит к уменьшению средней плотности сетки зацеплений макромолекул в растворе и нарушению структуры пространственной системы водородных связей, характерной для концентрированного раствора полимера [16]. Здесь необходимо учитывать, что в потоке (при течении) смеси раствора (расплава) с наночастицами может происходить специфическое текстурирование системы и формирование регулярной морфологии раствора [11].

Другая картина вырисовывается для водных растворов КМХ с добавками ММТ (рис. 2б). Введение небольшого количества ММТ (2 мас. %) приводит к резкому повышению вязкости и теплоты активации вязкого течения E_a , что обусловлено увеличением концентрации минерального наполнителя и возможным усилением взаимодействий между функциональными группами поверхности нанопластинок и макромолекул КМХ, которые в отличие от хитозана содержат еще и карбоксиметильные группы. Различия в вязкости смесей хитозана и КМХ с ММТ также могут быть связаны и с разными механизмами растворения: хитозан растворяли в уксуснокислом водном растворе, а карбоксиметилхитозан — в воде. Кроме

того, могут быть разными и механизмы взаимодействия двух систем растворителей с поверхностью нанопластинок минерального наполнителя.

Из исследованных растворов методом сухого формирования получены пленки и изучена их структурная организация с помощью метода рентгеновской дифракции. Наночастицы ММТ в исходном состоянии представляют собой микрочастицы, содержащие пакеты алюмосиликатных слоев частиц, расстояние между которыми $d = 1.25$ нм. На рентгенодиффрактограмме ММТ это расстояние отражает рефлекс плоскости [001] при угле $2\theta \sim 7.5^\circ$ (рис. 3, кривая 1). Известно, что в воде наночастицы ММТ после их выдерживания, механического перемешивания и обработки ультразвуком находятся в эксфолированном состоянии, и это проявляется в том, что рефлекс плоскости [001] сдвигается в сторону углов меньше 1° (рис. 3, кривая 2) [24].

На рентгенодиффрактограмме хитозана (рис. 4) видны рефлексы при углах $2\theta = 8.3^\circ$ и 22.5° , что находится в хорошем соответствии с литературными данными [27]. При введении ММТ в матрицу хитозана не наблюдается рефлекса ММТ при угле $2\theta \sim 7.5^\circ$. Отметим, что при содержании ММТ 6% (рис. 4а, кривая 4) появляется рефлекс ММТ при угле $2\theta \sim 19.8^\circ$. В области малых углов (рис. 4б) рефлекса плоскости [001] для ММТ не видно, это указывает на то, что нанопластины ММТ в матрице хитозана пребывают в эксфолированной форме.

В случае КМХ с добавками ММТ (рис. 5) прослеживается аналогичная картина: рефлекса

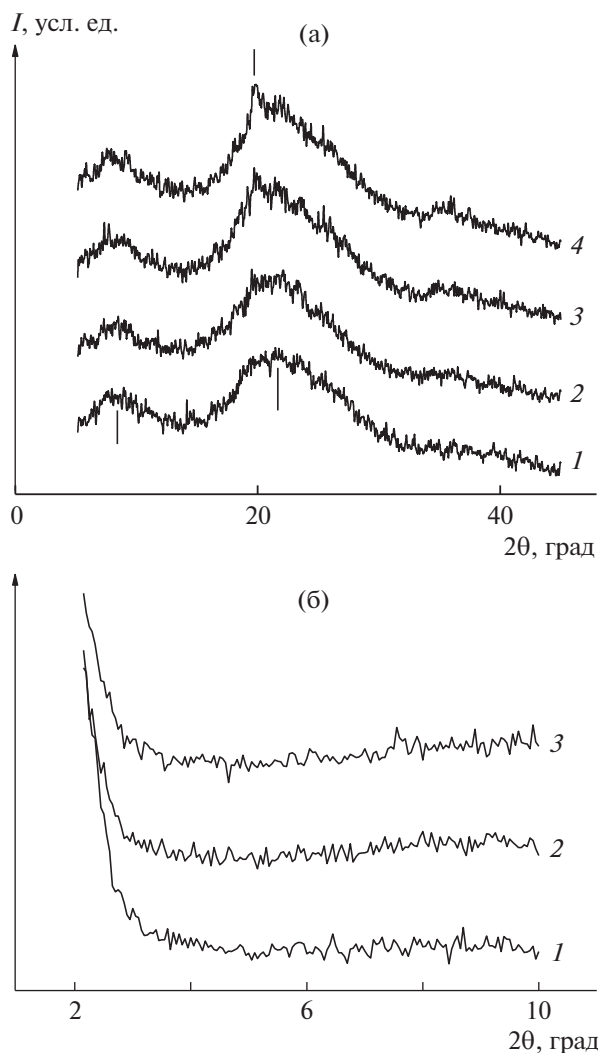


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы пленок хитозана (1) и смесей хитозана с ММТ (2–4) в области широких (а) и малых (б) углов.

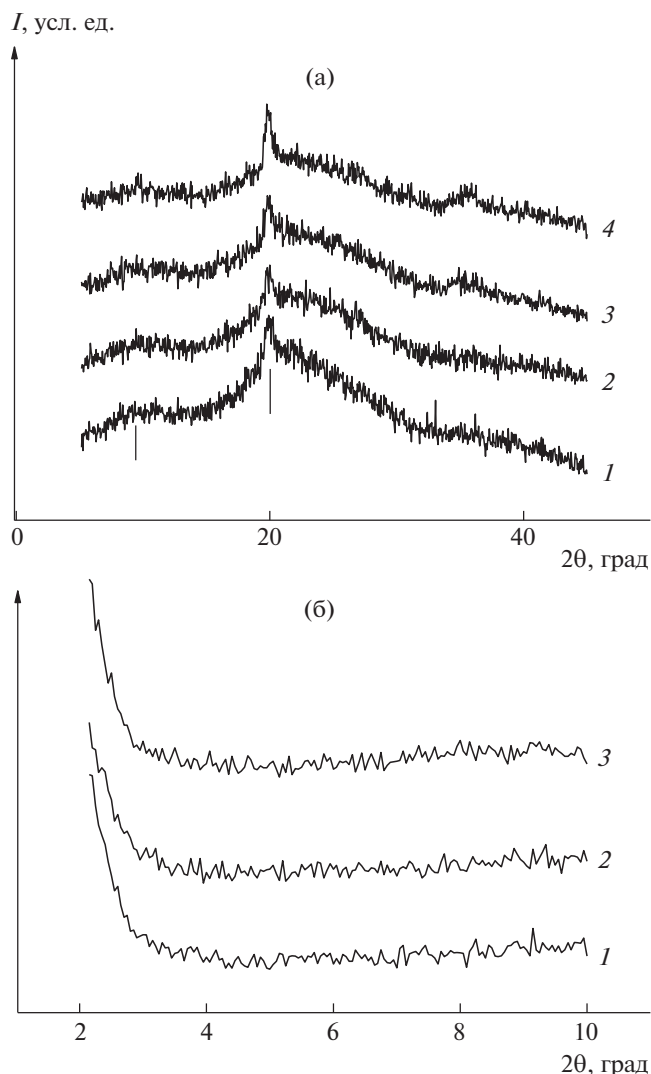


Рис. 5. Рентгенодифрактограммы пленок КМХ (1) и смесей КМХ с ММТ (2–4) в области широких (а) и малых (б) углов.

плоскости [001] для ММТ при угле $2\theta \sim 7.5^\circ$ в композиционных пленках в области широких и малых (до 1°) не видно, т.е., как и в случае с хитозаном, нанопластины пребывают в эксфолиированной форме.

С целью выяснения механизма взаимодействия макромолекул хитозана и КМХ с ММТ были измерены ИК-спектры пленок хитозана в солевой форме и КМХ (карбоксильные группы находятся в солевой форме, т.е. COONa). В ИК-спектре исходного ММТ (слоистая структура) имеется полоса поглощения групп Si–O при 990 см^{-1} [28] (рис. 6). В ИК-спектре геля ММТ в воде (наночастицы ММТ находятся в эксфолиированном состоянии по данным рентгеноструктурного анализа) прослеживаются полосы погло-

щения групп Si–O при 1035 и 1016 см^{-1} . Сдвиг полос поглощения обусловлен изменением диэлектрической проницаемости межслоевого пространства и уменьшением энергии взаимодействия между группами Si–O из-за их сольватации молекулами воды и перехода нанопластин в эксфолиированное состояние [16, 27].

В ИК-спектре хитозана (рис. 7) в солевой форме наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: широкая полоса $3500\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ (первичные и вторичные OH-группы), 3350 и 3282 см^{-1} (протонированные группы NH_3^+), 3282 см^{-1} (группы NH вторичного амида, связанные водородными связями), 1647 см^{-1} (CO-группы амид I), 1320 см^{-1} (амид III). Широкая полоса с максимумом 1560 см^{-1} имеет сложный характер

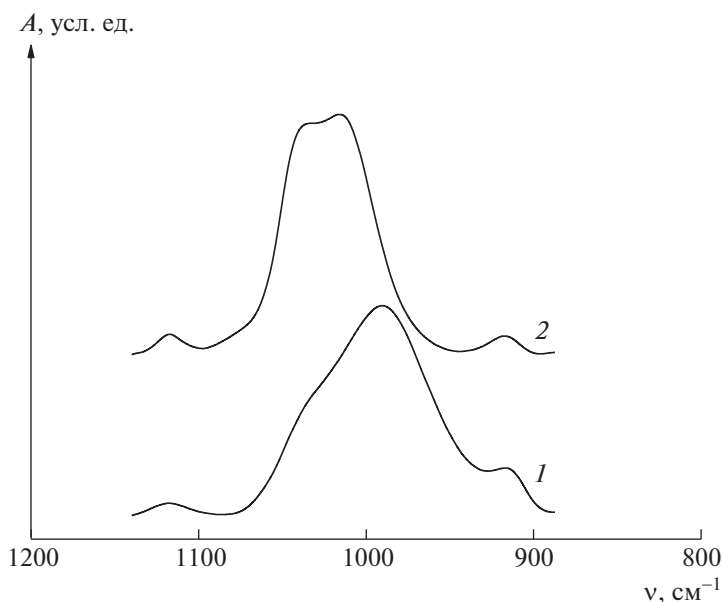


Рис. 6. ИК-спектры исходного ММТ (1) и суспензии ММТ в воде (2) (наночастицы в эксфолированном состоянии); *A* – абсорбция.

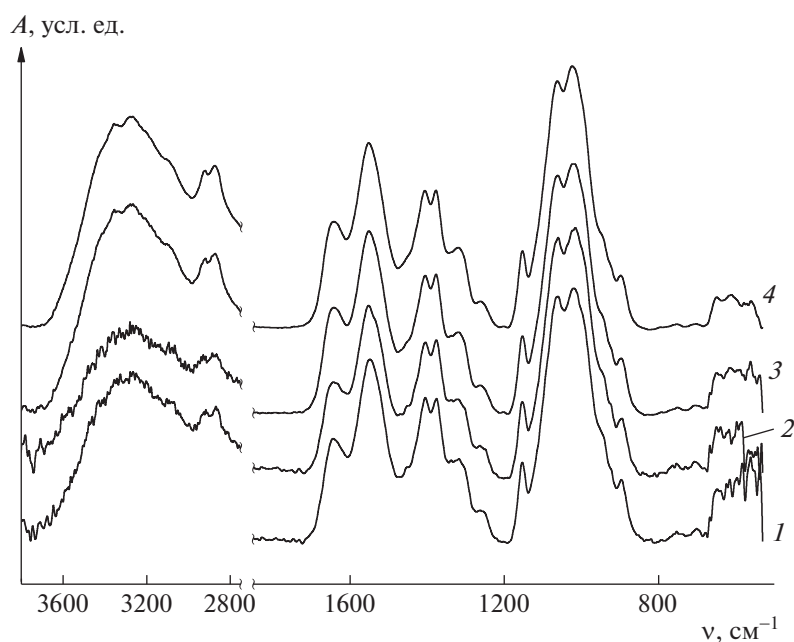


Рис. 7. ИК-спектры хитозана в солевой форме (1) и с добавками ММТ (2–4).

и представляет собой наложение трех полос поглощения: $1550\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ (амид II), $1560\text{--}1530\text{ см}^{-1}$ (протонированные группы NH_3^+) и $1590\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ групп COO^- (ацетатные противоионы). Детальное отнесение перечисленных полос поглощения рассмотрено в работе [29]. По

мере увеличения количества ММТ в композиционных пленках более четко прослеживаются полосы поглощения при 3350 и 3280 см^{-1} , относящиеся к аминогруппам хитозана. Разделить перечисленные полосы поглощения в области $1600\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ весьма затруднительно, и в настоящей

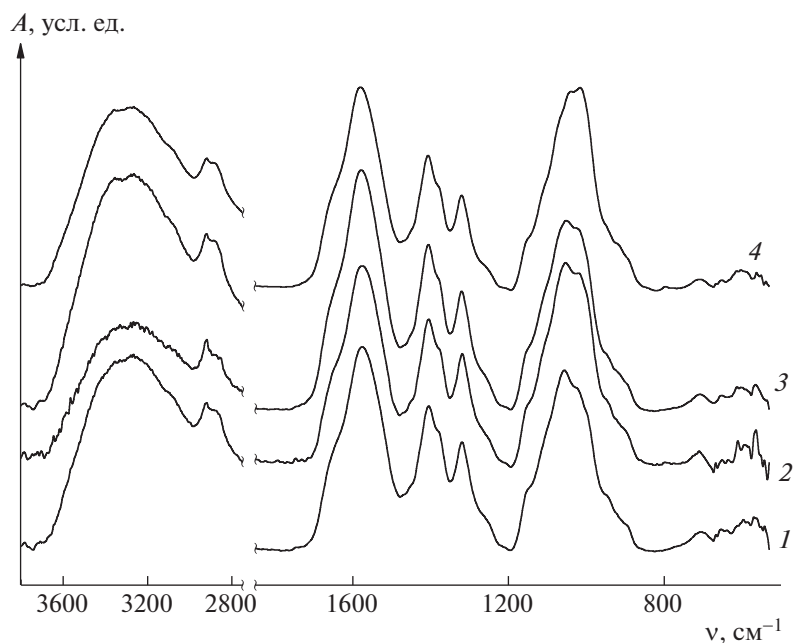


Рис. 8. ИК-спектры КМХ (1) и с добавками ММТ (2–4).

работе такой задачи не стояло, но их наличие следует учитывать при дальнейшей интерпретации экспериментальных результатов.

В ИК-спектре КМХ прослеживаются характерные полосы поглощения хитозана в форме основания (синтез КМХ проведен в щелочной среде) и наблюдается интенсивная полоса ионизированных групп COO^- при 1410 cm^{-1} (рис. 8) [24]. Полоса поглощения в области 1600 cm^{-1} не проявляется в виду наложения полос поглощения ионизированных карбоксильных групп и групп NH_2 хитозана в основной форме [29].

В связи с тем, что полосы поглощения групп Si-O в области $950\text{--}1060 \text{ cm}^{-1}$ перекрываются широкой и интенсивной полосой поглощения хитозана и КМХ, были представлены разностные спектры путем вычитания из ИК-спектров композиционных пленок спектров хитозана и КМХ (рис. 9). Методика получения спектров вычитания описана в работах [24, 29]. Так, в изученном диапазоне концентрации в пленке хитозана в солевой форме с ростом концентрации ММТ прослеживается увеличение интенсивности полосы поглощения при 1035 cm^{-1} , характерной для эксфолированного состояния наночастиц ММТ (рис. 9а). В случае КМХ наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения при 1016 и 1035 cm^{-1} , указывающие на различия в механизмах взаимодействия функциональных групп двух полисахаридов с поверхностью нанопластин

ММТ. Можно полагать, что с группами на поверхности нанопластин в случае КМХ взаимодействуют и карбоксильные группы COO^- , которые вносят свой вклад в изменение вязкости растворов КМХ и структуры полученных пленок.

Монтмориллонит – это природный слоистый алюмосиликат, принадлежащий к группе смектитов. Его структурная формула может быть представлена как $\text{Na}_x(\text{Al}_2 - x\text{Mg}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от места происхождения (добычи) строение пакетов наночастиц и их состав могут отличаться, но в большинстве наноглин присутствуют ионы натрия, калия, кальция, магния, железа и алюминия, а также кремний и кислород [30], которые могут быть причиной изменения термостойкости полисахаридов. В работе [31] изучена термостойкость композитов хитозана с гидрофильными наночастицами ММТ (ММТ–Na) и с гидрофобизованной поверхностью (Cloisite 30В).

Показано, что при введении гидрофильных наночастиц ММТ наблюдается увеличение температуры плавления и температуры начала разложения композитов. В случае введения гидрофобизованных наночастиц (Cloisite 30В) такого изменения термостойкости нанокompозитов не происходило. Авторы других работ, исследовавшие методом ТГА термостойкость пленок хитозана с ММТ в солевой форме (получены из уксуснокислых водных растворов) и в форме основания, показали, что с увеличением доли

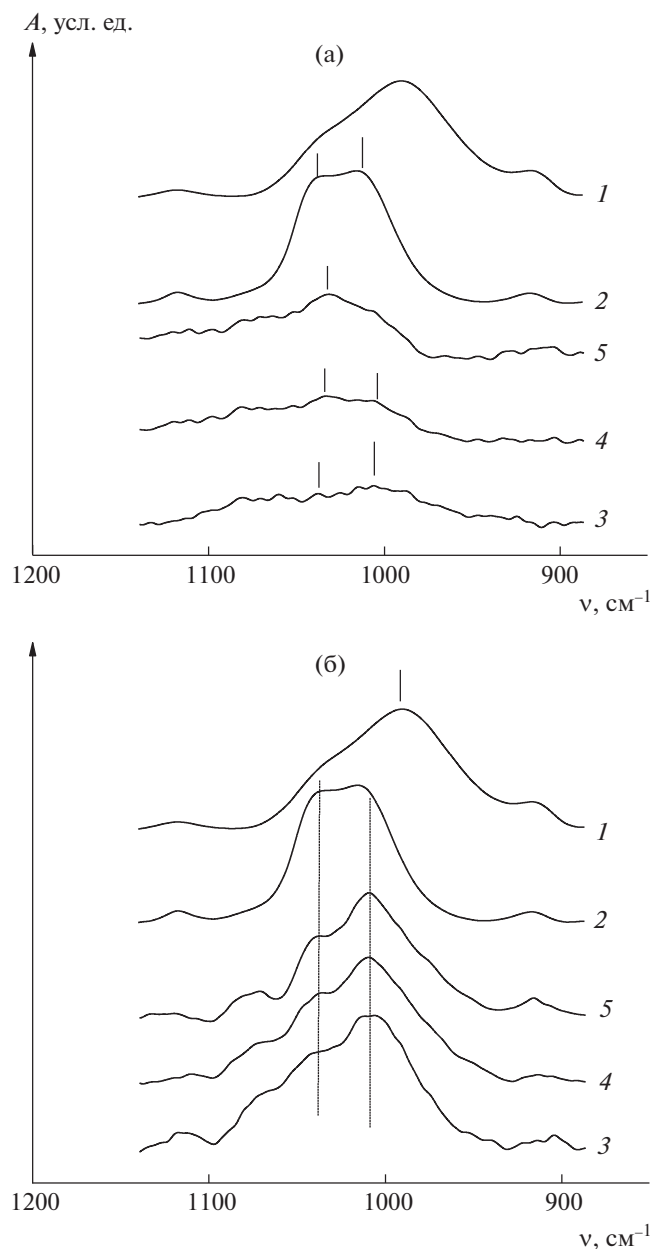


Рис. 9. ИК-спектры ММТ (1), суспензии ММТ в воде (2), разностные спектры композиционных пленок хитозана в солевой форме (а) и КМХ (б) с добавками ММТ (3–5).

наночастиц термостойкость пленок возрастает [15]. Повышение температуры разложения композитов хитозана с наночастицами ММТ с ростом концентрации наполнителя представлено и в работе [32]. К противоположному выводу пришли авторы работы [33], в которой заявлено, что введение наночастиц ММТ в матрицу хитозана не приводит к существенному изменению термостойкости систем. Противоречия о термоста-

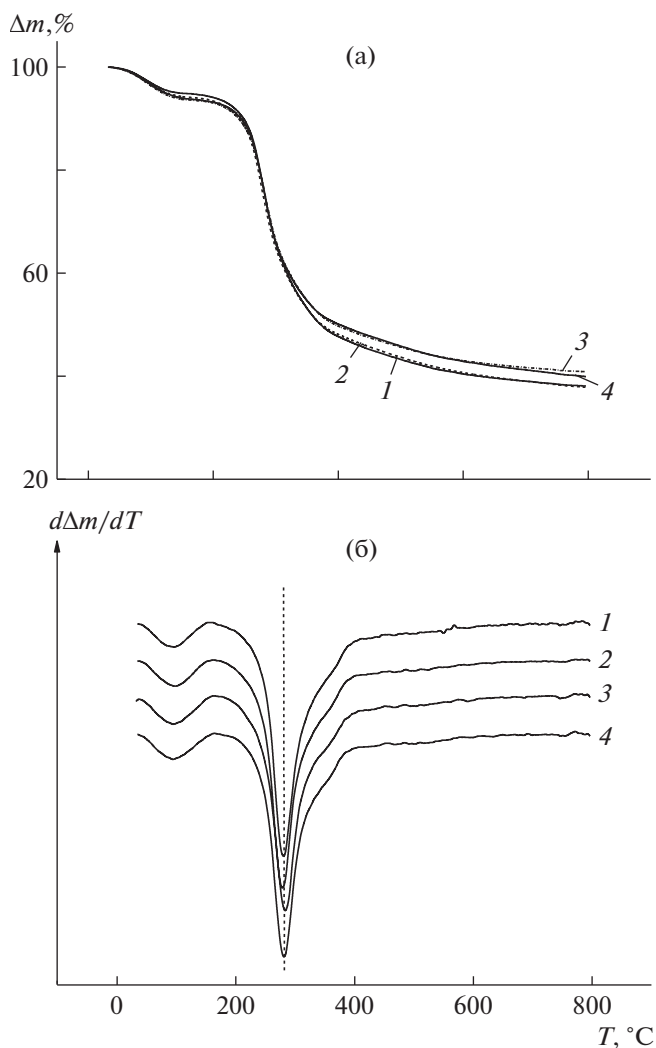


Рис. 10. Кривые ТГА (а) и их производные (б) для пленок хитозана (1) и смесей хитозана с добавками ММТ (2–4).

бильности в указанных работах обусловили изучение термостойкости композитов на основе хитозана и КМХ с добавками ММТ.

Исследована термостойкость композиционных пленок методом ТГА (рис. 10, 11; табл. 1). Коксовый остаток хитозана и КМХ практически не изменился. Введение наночастиц ММТ в пленки мало отразилось на величинах коксового остатка, хотя ожидалось большего увеличения. Температура максимальной скорости деструкции $T_{\text{макс}}$ хитозана и КМХ была зафиксирована при 281 и 283°C, что хорошо согласуется с литературными данными [34, 35]. Отметим, что существенного сдвига значений $T_{\text{макс}}$ с введением наполнителя в матрицы изученных полисахаридов также не наблюдается. Можно полагать, что введение

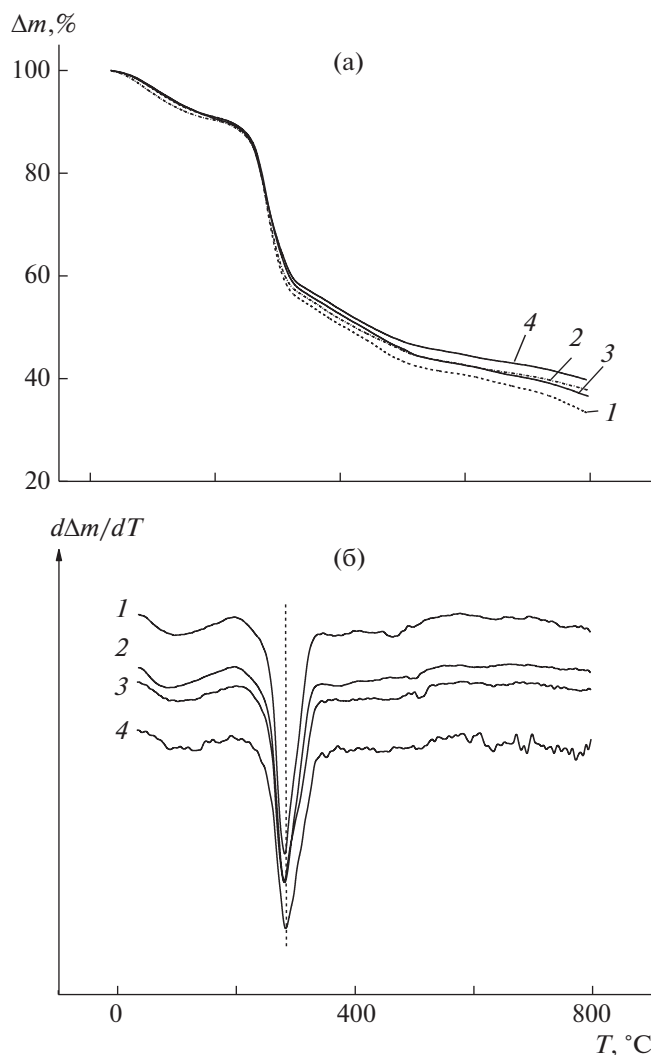


Рис. 11. Кривые ТГА (а) и их производные (б) для пленок КМХ (1) и смесей хитозана с добавками ММТ (2–4).

наночастиц ММТ приводит к дополнительному разложению продуктов деструкции хитозана и

КМХ, вследствие чего нивелируется увеличение коксового остатка с ростом доли ММТ.

Таким образом, изучены реологические свойства 3% растворов хитозана в уксуснокислом водном растворе и растворов КМХ в воде с добавками наночастиц ММТ.

Для растворов хитозана можно видеть небольшое повышение вязкости при введении в них до 6% наночастиц ММТ. В растворах КМХ введение наночастиц ММТ сопровождается существенным повышением вязкости. Различия в изменении вязкости растворов смесей хитозана и КМХ с добавками ММТ объясняются наличием разных функциональных групп в макромолекулах двух полисахаридов, которые взаимодействуют с поверхностью нанопластин, а также возможным различием в механизмах взаимодействия двух типов растворителей (вода и водный раствор уксусной кислоты) с поверхностью нанопластин ММТ.

Установлено, что в изученных композиционных пленках наночастицы монтмориллонита находятся в эксфолиированной форме.

Данные ИК-фурье-спектроскопии показали взаимодействие функциональных групп хитозана и КМХ с группами на поверхности нанопластин ММТ. Различия во взаимодействии макромолекул двух полисахаридов связаны с наличием в КМХ ионизированных карбоксильных групп.

Результаты изучения термостойкости композиционных пленок продемонстрировали близкие характеристики изученных пленок хитозана и КМХ с добавками наночастиц ММТ. Введение наночастиц ММТ не привело к существенному изменению термостойкости изученных пленок.

Таблица 1. Остаточная масса, температура потери 5 и 10% массы пленок, а также температура максимальной скорости деструкции $T_{\text{макс}}$ по данным ТГА

Образец	Остаточная масса, % (при 800 $^\circ\text{C}$)	Температура потери 5% массы τ_5 , $^\circ\text{C}$	Температура потери 10% массы τ_{10} , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}$, $^\circ\text{C}$
Хитозан	38.10	250	265	281
Хитозан + 2% ММТ	37.83	246	263	279
Хитозан + 4% ММТ	40.90	250	266	283
Хитозан + 6% ММТ	39.95	250	266	282
КМХ	33.20	258	271	282
КМХ + 2% ММТ	37.68	257	271	282
КМХ + 4% ММТ	36.52	259	272	280
КМХ + 6% ММТ	39.90	260	272	283

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogdanova O.I., Chvalun S.N. // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 629.
2. Zare Y. // Waste Management. 2013. V. 33. № 3. P. 598.
3. Leszczynska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R. // Thermochim. Acta. 2007. V. 453. № 2. P. 75.
4. Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V. // Trends Food Sci. Technol. 2007. V. 18. № 2. P. 84.
5. Azeredo H.M.C. // Food Res. Int. 2009. V. 42. № 9. P. 1240.
6. Pereira P.H.F., Rosa M.F., Cioffi M.O.H., Benini K.C.C.C., Milanese A.C., Voorwald H.J.C., Mulinari D.R. // Polimeros. 2015. V. 25. № 1. P. 9.
7. Chandrasekaran M., Kim K.D., Chun S.C. // Processes. 2020. V. 8. P. 1173.
8. Rogovina S.Z., Prut E.V., Berlin A.A. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 4. P. 417.
9. Prasher P., Sharma M., Mehta M., Satija S., Aljabali A.A., Tambuwala M.M., Anand K., Sharma N., Dureja H., Jha N.K., Gupta G., Gulati M., Singh S.K., Chellappan D.K., Paudel K.R., Hansbro P.M., Dua K. // Coll. Int. Sci. Commun. 2021. V. 42. P. 100418.
10. Kostag M., El Seoud O.A. // Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 2021. V. 2. P. 100079.
11. Kulichihin V.G., Semakov A.V., Karbushev V.V., Plate N.A., Picken S.J. // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 11–12. P. 1303.
12. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 20. P. 3774.
13. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. // Appl. Clay Sci. 2005. V. 28. № 1–4. Spec. Iss. P. 199.
14. Gunister E., Pestreli D., Unlu C.H., Atici O., Gungor N. // Carbohydr. Polym. 2007. V. 67. № 3. P. 358.
15. Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90. № 1. P. 123.
16. Petrova V.A., Nud'ga L.A., Bochek A.M., Yudin V.E., Gofman I.V., Elokhovskii V.Yu., Dobrovol'skaya I.P. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 3. P. 224.
17. Romero R.B., Leite C.A.P., Goncalves M.C. // Polymer. 2009. V. 50. № 1. P. 161.
18. Chung Y.C., Tsai C.F., Li C.F. // Fisheries Sci. 2006. P. 1096.
19. Patel N.K., Sinha V.K. // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2009. V. 58. № 11. P. 548.
20. Kittur F.S., Prashanth K.V.H., Sankar K.U., Tharanathan R.N. // Carbohydr. Polym. 2002. V. 49. № 2. P. 185.
21. Chen X.-G., Park H.-J. // Carbohydr. Polym. 2003. V. 53. № 4. P. 355.
22. Jimtaisong A., Saewan N. // Int. J. Cosmetic Sci. 2014. V. 36. № 1. P. 12.
23. Qiu H., Yu J. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 1. P. 118.
24. Bochek A.M., Zabivalova N.M., Yudin V.E., Gofman I.V., Lavrent'ev V.K., Volchek B.Z., Vlasova E.N., Abalov I.V., Brusilovskaya N.G., Osovskaya I.I. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 12. P. 1167.
25. Bochek A.M., Shevchuk I.L. // Fibre Chem. 2018. V. 50. № 3. P. 193.
26. Bochek A.M., Zabivalova N.M., Gofman I.V., Yudin V.E., Lavrent'ev V.K., Abalov I.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 7. P. 1261.
27. Yen M.-T., Yang J.-H., Mau J.-L. // Carbohydr. Polym. 2009. V. 75. № 1. P. 15.
28. Amarasinghe P.M., Katti K.S., Katti D.R. // J. Coll. Int. Sci. 2009. V. 337. № 1. P. 97.
29. Afanas'eva N.V., Petrova V.A., Vlasova E.N., Gladchenko S.V., Khayrullin A.R., Volchek B.Z., Bochek A.M. // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 12. P. 738.
30. Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Paul D.R. // J. Nanosci. Nanotechn. 2005. V. 5. № 10. P. 1574.
31. Xu Y., Ren X., Hanna M.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 4. P. 1684.
32. Han Y.-S., Lee S.-H., Choi K.H., Park I. // J. Phys. Chem. Sol. 2010. V. 71. № 1. P. 464.
33. Casariego A., Souza B.W.S., Cerqueira M.A., Teixeira J.A., Cruz L., Diaz R., Vicente A.A. // Food Hydrocoll. 2009. V. 23. P. 1895.
34. Mourya V.K., Inamdar N.N., Tiwari A. // Adv. Mater. Lett. 2010. V. 1. № 1. P. 11.
35. Katugampola P., Winstead C., Adeleke A. // Int. J. Pharmaceut. Sci. Invention. 2014. V. 3. № 5. P. 42.