

УДК 535-14

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОНАНОКОМПОЗИТОВ ХИТОЗАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ ГЛИНЫ С ПОМОЩЬЮ ТЕРАГЕРЦОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2016 г. Е. А. Мигаль<sup>1</sup>, М. Д. Мищенко<sup>1</sup>, И. А. Ожередов<sup>1</sup>, И. В. Постнова<sup>2,3</sup>,  
Д. А. Сапожников<sup>1</sup>, А. П. Шкуринов<sup>1,4</sup>, Ю. А. Щипунов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет  
и Международный учебно-научный лазерный центр  
119991 Москва, Ленинские горы, 1

<sup>2</sup>Институт химии Дальневосточного отделения РАН  
690022 Владивосток, проспект 100 лет Владивостоку, 159

<sup>3</sup>Дальневосточный федеральный университет  
690090 Владивосток, ул. Суханова 8

<sup>4</sup>Томский государственный университет  
634050 Томск, проспект Ленина, 36

E-mail: ozheredov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 18.06.2015 г.

С помощью импульсной терагерцовой спектроскопии исследованы диэлектрические свойства бионаноконпозитов, сформированных методом регулируемой самоорганизации из хитозана и наночастиц синтетической глины сапонита. Спектральные характеристики конпозитов, рассмотренные во взаимосвязи с особенностями их структуры, охарактеризованными с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии, зависели от соотношения концентраций конпонентов. Исследование влияния температуры на терагерцовые спектры поглощения привело к выводу о возможной роли водородных связей в формировании бионаноконпозитов.

DOI: 10.7868/S0023291216020099

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется созданию биосовместимых материалов, которые можно использовать вместо синтетических полимеров, находящихся в контакте с живыми организмами [1–3]. Примером таких материалов являются бионаноконпозиты, в состав которых входят наноразмерные частицы, обычно неорганические, а также органические вещества – биополимеры или их смеси [3, 4]. Они обладают всеми свойствами наноконпозитов на основе синтетических полимеров, например, высокой механической прочностью, пониженной горючестью и газопроницаемостью, но при этом характеризуются также биосовместимостью, биоразлагаемостью и низкой токсичностью. Уникальный набор этих характеристик определяет применимость бионаноконпозитов в фармакологической и пищевой промышленности, косметике и биомедицинской инженерии.

Бионаноконпозиты формируют на основе различных биополимеров [1–3]. В последнее время все возрастающее применение находит хитозан. Он является полисахаридом, получаемым деацетилированием хитина, который по распростра-

ненности в природе занимает второе место после целлюлозы [5–7]. Хитозан обладает целым комплексом положительных качеств. Его включение в состав пленок, покрытий, объемных материалов позволяет улучшить их механические свойства. Кроме того, он имеет выраженное антисептическое и ранозаживляющее действие.

Хитозан является единственным природным катионным полисахаридом, содержащим аминогруппы. Формирование материалов на его основе достаточно часто основывается на электростатических взаимодействиях с анионными полисахаридами и наночастицами. Хитозан образует с ними полиэлектролитные комплексы [5, 8–10], что может быть использовано для решения самых разных задач – от очистки сточных вод пищевых предприятий [10] и иммобилизации ферментов [11] до формирования различных функциональных материалов: гидрогелей [12], микрокапсул [13], пленок и волокон [14], имплантатов [15], ранозаживляющих средств [16], средств доставки лекарств [17] и генного материала [18].

При создании бионаноконпозитов достаточно часто используются глины – монтмориллонит, гекторит, вермикулит, каолин, сапонит и др. [1–3]. Они являются дешевым, доступным природным

источником наночастиц, имеющих слоистую структуру. В частности, минералы группы монтмориллонита, включающие сапонит, состоят из трехслойных наноразмерных пластин, состоящих из двух тетраэдрических решеток  $\text{SiO}_2$  и одной расположенной между ними октаэдрической решетки, содержащей Al, Mg и Fe [19, 20]. Между указанными слоями кристаллической решетки может происходить изоморфный обмен. Включение атомов алюминия, а также его замещение катионами с меньшей валентностью обуславливает дефектность октаэдрической решетки  $\text{SiO}_2$ , что приводит к появлению отрицательного заряда на поверхности пластин.

Наноразмерные пластины природных глин объединены в пакеты (стэки), в зазорах между которыми, называемых галереями, находятся вода и неорганические противоионы (катионы) [19, 20]. Количество воды определяет расстояние между пластинами и геометрические размеры пакетов. Противоионы внутри галерей могут замещаться неорганическими и органическими катионами, что используется для модификации глин. Включение ионогенных поверхностно-активных веществ позволяет добиться распада (эксфолиации) пакетов на индивидуальные наночастицы, что в полной мере, однако, реализуется в редких случаях. Заряженные полимеры также могут проникать в галереи, раздвигая пластины в пакетах без их распада. При этом образуются интеркалированные структуры. Их формирование часто наблюдается при сочетании монтмориллонита с хитозаном, проникновение которого в галереи обусловлено положительно заряженными группами макромолекул этого полимера [1, 21, 22]. При смешении, проводимом в водных растворах, кооперативные электростатические взаимодействия между противоположно заряженными полисахаридом и наноразмерными частицами приводят к выпадению гетерогенного осадка, в котором большая часть наночастиц находится в агрегированном состоянии [3, 13]. Это не позволяет достичь улучшения свойств композитных материалов, которое наблюдается только при наличии индивидуальных наноразмерных частиц в полимерной матрице [23–25].

Метод, с помощью которого достигается однородное распределение наночастиц и макромолекул хитозана в объеме бионанокompозита, был недавно предложен в [26]. Он применим для получения как гидрогелей [27], так и пленок [28]. Формирование бионанокompозитов включает несколько этапов: 1) диспергирование хитозана в дисперсии наночастиц со значением pH, при котором он находится в незаряженном состоянии, 2) постепенное подкисление дисперсионной среды, приводящее к появлению положительно заряженных групп в макромолекуле хитозана,

3) желирование системы вследствие формирования сетчатой структуры из электростатически связанных наночастиц и макромолекул хитозана. В результате такого процесса, протекающего в режиме самоорганизации, противоположно заряженные компоненты оказываются равномерно распределенными по объему композита. Регулирование процесса осуществляется путем смещения pH раствора. Если процесс проводится в открытой системе, в которой происходит испарение растворителя, образуется пленка бионанокompозита. Ее структура при определенных соотношениях хитозана и наночастиц имеет выраженную слоистую упорядоченность типа “кирпичной кладки”, сходную со структурой раковин моллюсков [28].

Настоящая работа посвящена исследованию пленочных бионанокompозитов, сформированных из хитозана и синтетической глины сапонита, с помощью импульсной терагерцовой спектроскопии (ИТС). ИТС является эффективным структурно-чувствительным методом, применяемым при диагностике материалов. Анализируя терагерцовые спектры поглощения, можно определить степень кристаллическости/аморфности материалов. Кроме того, ИТС чувствительна к содержанию воды и наличию водородных связей. Нами ИТС впервые применена для изучения диэлектрических свойств пленок бионанокompозитов из хитозана и наночастиц глины, метод формирования которых был предложен ранее [28], в сопоставлении с данными о морфологии пленок, полученными с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Высокомолекулярный хитозан получен из компании Aldrich, D-глюконо- $\delta$ -лактон — из компании Merck, синтетический сапонит SKS-20 состава  $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)^{\text{IV}}(\text{Mg}_3)^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^+n\text{H}_2\text{O}$ , где M обозначает  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$  — из Clariant (Германия). Глицерин имел квалификацию “ч. д. а.”. Растворы готовили на деионизированной воде.

### *Приготовление бионанокompозитных пленок*

Метод, использованный в работе, подробно описан в [28]. Он состоял в диспергировании тонкого порошка хитозана в водной дисперсии сапонита и ее подкислении с помощью глюконо- $\delta$ -лактона, в результате гидролиза которого происходило формирование глюконовой кислоты, обеспечивающей постепенное смещение pH. При повышении вязкости раствора до уровня, при котором прекращалось осаждение дисперсии хитозана, смесь переливали в пластмассовую емкость и помещали в термостат с температурой 40°C. В ходе

медленного высушивания происходило формирование пленки в режиме самоорганизации. Составы пленкообразующих растворов приведены в таблице. Полученные пленки для проведения спектроскопических исследований прессовали в таблетки диаметром 5 мм.

#### *ИК-спектроскопия бионаноккомпозитов*

Спектры пропускания бионаноккомпозитов в диапазоне  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  ( $15\text{--}120\text{ ТГц}$ ) исследовали с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific Inc., США). Измерения проводили с использованием приставки, реализующей геометрию нарушенного полного внутреннего отражения.

#### *Терагерцовая спектроскопия*

Использованный импульсный терагерцовый спектрометр описан в [29]. Он включал фемтосекундный лазер, излучение которого делилось на две части. Одна часть излучения использовалась для возбуждения и генерации терагерцовых импульсов, а вторая (после оптической линии задержки, обеспечивающей управляемое рассогласование по времени импульсов накачки генератора и детектора) проходила через образец. Спектральный анализ зарегистрированного излучения проводился после фурье-преобразования временного профиля к его спектральному представлению.

Для определения влияния температуры на терагерцовые спектры поглощения изучаемых образцов измерения были проведены как при комнатной температуре (295 К), так и при 15 К. Для этого импульсный терагерцовый спектрометр был оборудован криостатом замкнутого цикла DE-210S (Advanced Research Systems, США) и вакуумной камерой для размещения исследуемого образца и элементов спектрометра [29].

#### *Атомно-силовая микроскопия*

Морфологию пленок бионаноккомпозитов исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) VT AFM (Omicron NanoTechnology GmbH, Германия).

#### *Сканирующая электронная микроскопия*

Изображения были получены с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6700F NT (JEOL Ltd., Япония). Образец наноккомпозита, помещенный вертикально на проводящий скотч, перед исследованием покрывали нанометровым слоем тетраоксида осмия.

Состав исследованных образцов бионаноккомпозитов

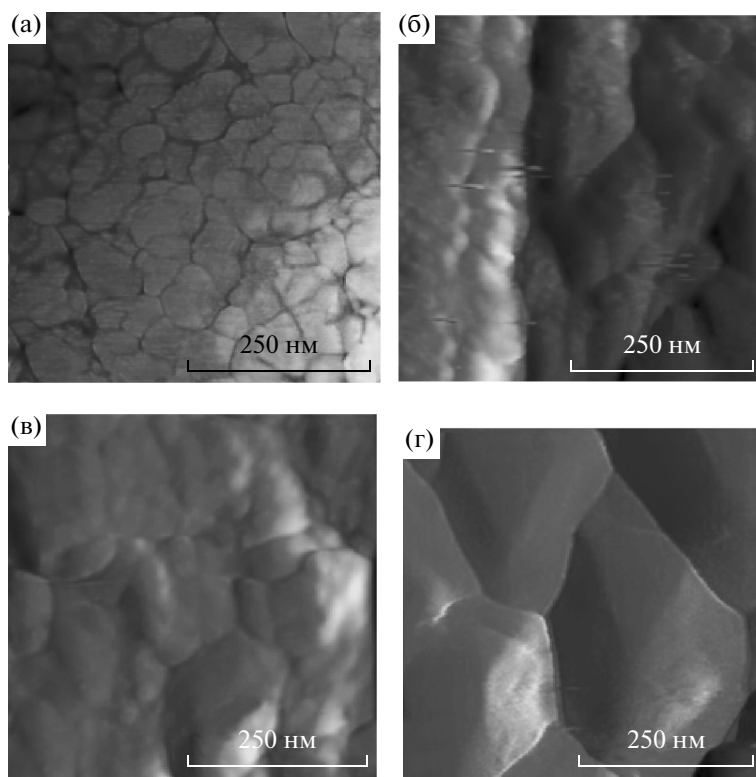
| № образца | Содержание компонентов в исходном растворе, мас. % |         |          |
|-----------|----------------------------------------------------|---------|----------|
|           | хитозан                                            | сапонит | глицерин |
| 1         | 1.0                                                | 1.5     | 2.0      |
| 2         | 1.0                                                | 2.4     | 2.0      |
| 3         | 1.5                                                | 1.2     | 2.0      |
| 4         | 2.0                                                | 1.2     | 2.0      |

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Морфология бионаноккомпозитных пленок*

Изображения исследованных образцов, полученные с помощью АСМ, представлены на рис. 1. Видны состыкованные наночастицы, находящиеся на поверхности. Их размер изменяется существенно образом при переходе от одного образца к другому, что указывает на его зависимость от концентрации хитозана и сапонита. Заметный рост наночастиц наблюдается при увеличении содержания полисахарида в смеси. Наиболее крупные (до 250 нм) и однородные пластины можно видеть в образце, сформированном из дисперсии, содержащей 2.0 мас. % хитозана и 1.2 мас. % сапонита. На изображении, показанном на рис. 1г, эти пластинчатые образования хорошо различимы. Отмеченные особенности хорошо согласуются с результатами, полученными ранее с помощью электронной микроскопии [28].

Особенности морфологии внутреннего объема пленки бионаноккомпозита, приготовленной из дисперсии, содержащей 1 мас. % хитозана и 1.5 мас. % сапонита, выявляются на СЭМ-изображениях, полученных при двух разных увеличениях (рис. 2). В верхней части рис. 2а видна также поверхность пленки. Ее изображение сходно с АСМ-изображениями, представленными на рис. 1. Внутренний объем пленки, как и поверхность, состоит из наночастиц, хорошо различимых на рис. 2б. Отличие заключается только в их упаковке, которая в объеме пленки оказывается существенно менее плотной. Наночастицы имеют форму прямоугольных пластин. Их длина составляет 10–20 мкм, ширина — несколько микрометров, а толщина — 20–30 нм (она была определена ранее [28]). Следует отметить однородность наночастиц по толщине, что объясняется их структурой, сформировавшейся при самоорганизации в системе. В ходе этого процесса наночастицы сапонита располагались параллельно, а между ними находились контактирующие с поверхностью макромолекулы, которые образовали бимолекулярный слой [28].



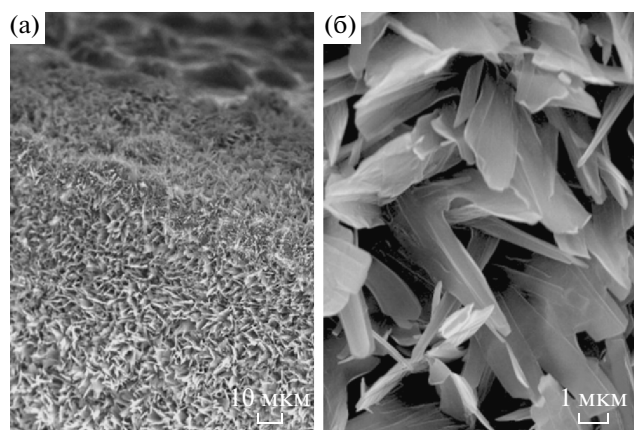
**Рис. 1.** АСМ-изображения поверхности бионанокмпозитов, сформированных из растворов, содержащих 1 мас. % хитозана и 1.5 мас. % сапонита (а), 1 мас. % хитозана и 2.4 мас. % сапонита (б), 1.5 мас. % хитозана и 1.2 мас. % сапонита (в), 2 мас. % хитозана и 1.2 мас. % сапонита (г).

### *ИК-фурье-спектроскопия бионанокмпозитов*

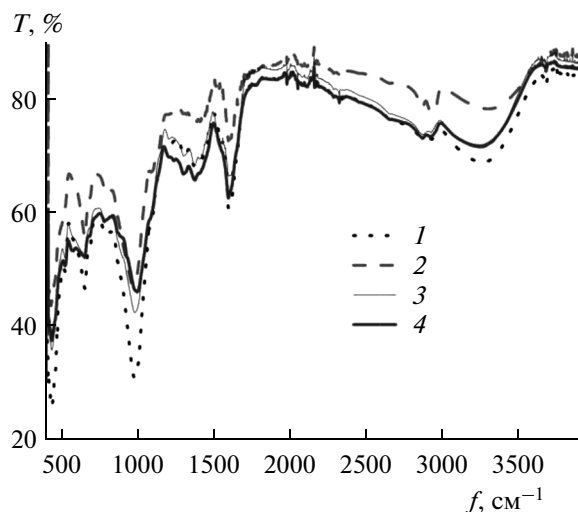
Спектры образцов бионанокмпозитов с различным соотношением хитозана и сапонита представлены на рис. 3. Спектральные особенности, наблюдаемые в диапазоне  $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , обусловлены деформационными колебаниями

связей N—H, а также определяются основными колебаниями несвязанных гидроксильных групп —OH [30], которые имеются как в макромолекулах полисахарида, так и на поверхности наночастиц сапонита. Наличие в спектре полосы поглощения вблизи  $1596\text{ см}^{-1}$  обусловлено деформационными колебаниями первичных аминогрупп хитозана [31].

Заметные изменения в спектре при варьировании массового соотношения хитозана и сапонита в бионанокмпозитах наблюдаются в области  $980\text{ см}^{-1}$ , которая показана на рис. 4. Увеличение содержания наночастиц глины в формирующем композит растворе с 1.5 до 2.4% при постоянном содержании хитозана, равном 1% (образцы 1 и 2 в таблице), приводит к смещению этой полосы в низкочастотную область на  $10\text{ см}^{-1}$ . При возрастании концентрации хитозана в формирующем растворе с 1.5 до 2% и постоянной концентрации сапонита, равной 1.2% (образцы 3 и 4 в таблице), полоса смещается в высокочастотную область на  $15\text{ см}^{-1}$ . Схожая полоса в случае глинистых минералов группы монтмориллонита регистрируется вблизи  $1034\text{ см}^{-1}$  [32]. Она определяется колебаниями Si—O. Ее смещение при варьировании соотношения хитозан/сапонит в смеси можно отнести на счет взаимодействий, обусловленных



**Рис. 2.** Полученные при разном увеличении СЭМ-изображения торца пленки, сформированной из раствора, содержащего 1 мас. % хитозана и 1.5 мас. % сапонита.



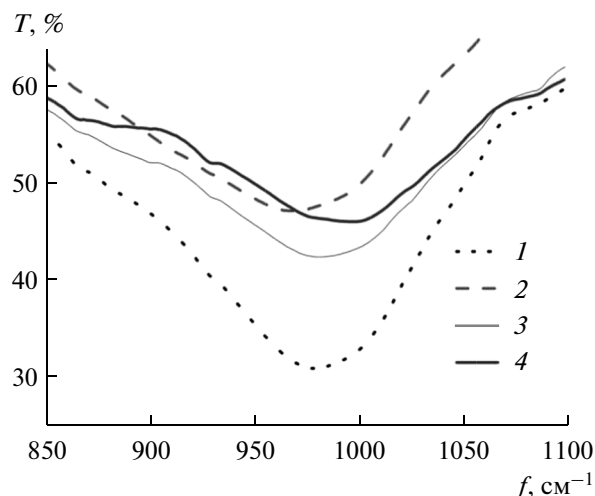
**Рис. 3.** Спектры пропускания бионанокомпозитов, сформированных из растворов, содержащих 1 мас. % хитозана и 1.5 мас. % сапонита (1), 1 мас. % хитозана и 2.4 мас. % сапонита (2), 1.5 мас. % хитозана и 1.2 мас. % сапонита (3), 2 мас. % хитозана и 1.2 мас. % сапонита (4).

водородными связями. Их образование в бионанокомпозитах, содержащих монтмориллонит, отмечено в работе [33]. Водородные связи и электростатические взаимодействия обеспечивают получение устойчивых и механически прочных пленок [3, 28].

#### Терагерцовые спектральные исследования

Результаты, полученные с помощью ИТС при комнатной температуре, представлены на рис. 5. Видно, что в спектрах поглощения бионанокомпозитов не наблюдается характерных особенностей или заметных максимумов. Их отсутствие может объясняться демпфированием низкочастотных молекулярных колебаний межмолекулярными водородными связями, образованными многочисленными гидроксильными группами.

Измерения при двух разных температурах (295 и 15 K) были проведены для бионанокомпозита, сформированного из раствора, содержащего 1 мас. % хитозана и 1.5 мас. % сапонита. Спектры поглощения представлены на рис. 6а. Кроме того, на рис. 6б и 6в приведены спектры индивидуальных компонентов — хитозана и сапонита. Понижение температуры приводит к уменьшению поглощения бионанокомпозитом с сохранением общего характера спектра. Уменьшение поглощения вызвано, во-первых, ослаблением влияния тепловых флуктуаций молекул, а во-вторых, существенным изменением заселенности колебательных уровней, распределение молекул по которым подчинено распределению Больцмана.

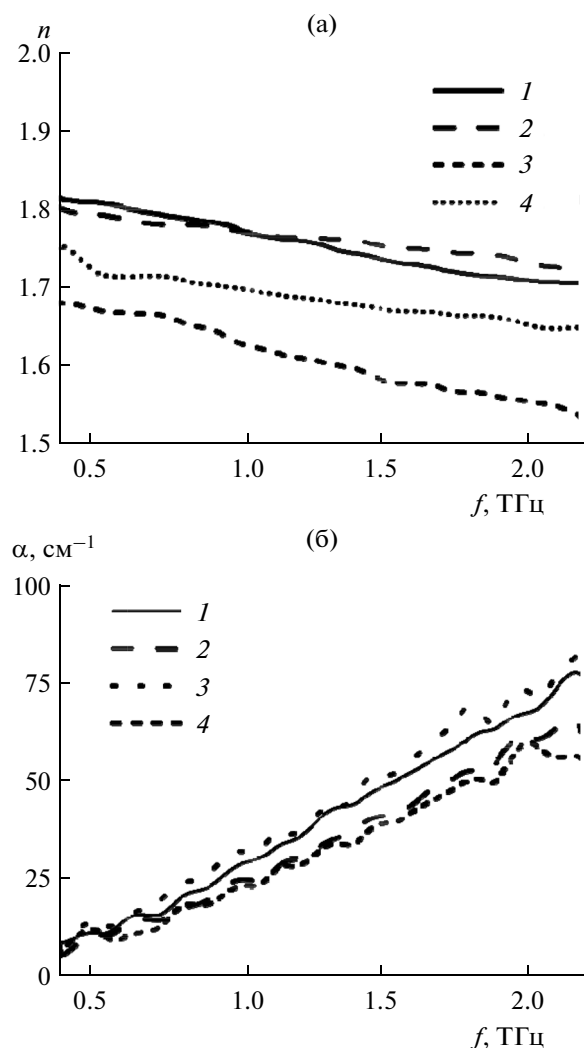


**Рис. 4.** Спектры пропускания бионанокомпозитов в диапазоне 850–1100 см<sup>-1</sup>. Составы растворов, использованных для формирования бионанокомпозитов, указаны в подписи к рис. 3.

В спектре поглощения хитозана (рис. 6б), как и бионанокомпозита (рис. 6а), не наблюдается каких-либо характерных особенностей. Это объясняется большим числом водородных связей в полисахариде [34], которые не позволяют наблюдать добротные низкочастотные молекулярные колебания. Исключение составляет спектр поглощения сапонита (рис. 6в), на котором имеется “решеточный” фоновый максимум в диапазоне 1.5–2 ТГц. Его наличие объясняется кристаллической структурой сапонита, однако он практически не проявляется при смешении наночастиц глины с хитозаном.

Рассматриваемые бионанокомпозиты представляют собой структурно-упорядоченные пленки, состоящие из микроразмерных плоских частиц толщиной в 20–30 нм (рис. 2), которые, в свою очередь, образованы пластинчатыми наночастицами сапонита, разделенными бимолекулярным слоем макромолекул хитозана [27]. Для описания их диэлектрических свойств можно воспользоваться моделью эффективной среды [35]. В ней используется электростатическое приближение, в котором размеры отдельных частиц и расстояния между ними существенно меньше длины волны электромагнитного излучения. Использование этого приближения для случая терагерцового излучения является вполне корректным.

Выявленные структурные особенности бионанокомпозитов на основе хитозана и сапонита позволяют воспользоваться моделью эффективной среды Бруггемана [36]. В этой модели их структуру можно представить в виде слоистой двухкомпонентной среды, состоящей из материалов со значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , объемные доли которых равны  $f_1$  и



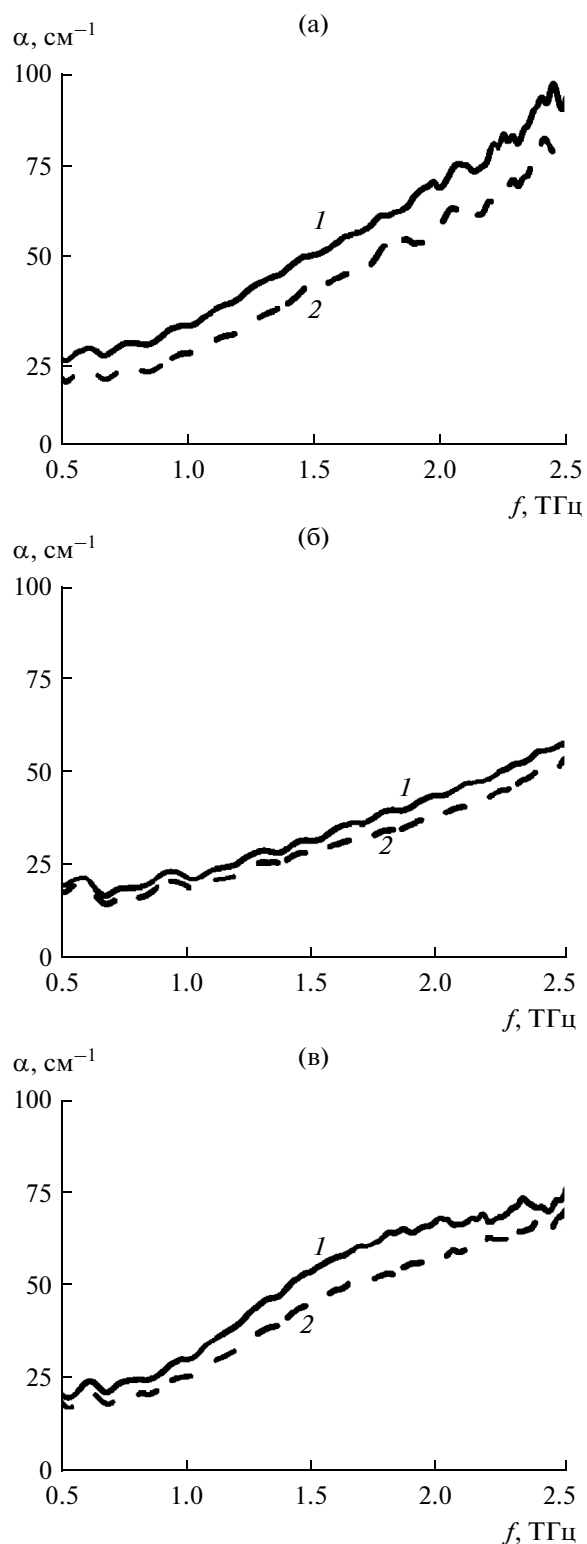
**Рис. 5.** Частотные зависимости показателя преломления (а) и коэффициента поглощения (б) бионаноконструктов, сформированных из растворов, содержащих 1 мас. % хитозана и 1.5 мас. % сапонита (1), 1 мас. % хитозана и 2.4 мас. % сапонита (2), 1.5 мас. % хитозана и 1.2 мас. % сапонита (3), 2 мас. % хитозана и 1.2 мас. % сапонита (4).

$f_2$ , соответственно. В этом случае выражение, связывающее диэлектрическую проницаемость эффективной среды  $\epsilon_{\text{eff}}$  с параметрами образующих ее компонентов, будет иметь следующий вид [35]:

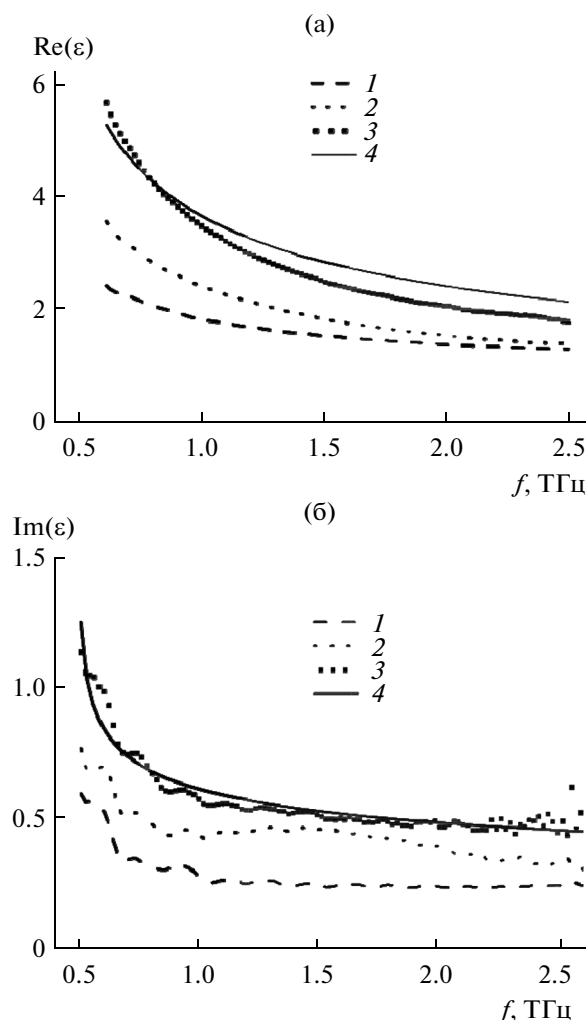
$$f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{\text{eff}}} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_2 + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0. \quad (1)$$

Учитывая, что  $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon' + i\epsilon''$ , где  $\epsilon' = n^2 - \left(\frac{\alpha c}{\omega}\right)^2$ ,

$\epsilon'' = 2n \frac{\alpha c}{\omega}$ ,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $n$  — показатель преломления, в рамках данной модели из экспериментально полученных спектров поглощения и преломления отдельных компонен-



**Рис. 6.** Спектры поглощения бионаноконструкта, полученного из раствора, содержащего 1 мас. % хитозана и 1.5 мас. % сапонита (а), хитозана (б) и сапонита (в). Спектры измеряли при 295 К (кривые 1) и 15 К (кривые 2).



**Рис. 7.** Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости хитозана (1), сапонита (2) и бионанокompозита, полученного из раствора, содержащего 1 мас. % хитозана и 1.5 мас. % сапонита (3). Сплошными кривыми 4 показаны зависимости, рассчитанные с использованием модели эффективной среды.

тов исследуемого бионанокompозита — хитозана и сапонита — можно определить комплексную диэлектрическую проницаемость эффективной среды. На рис. 7 показаны рассчитанные частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости полисахарида (кривые 1) и наночастиц сапонита (кривые 2). Кривые 3 на этом рисунке — аналогичные зависимости, полученные из экспериментальных спектров поглощения и преломления бионанокompозита, сформированного из раствора, содержащего 1 мас. % хитозана и 1.5 мас. % сапонита, а кривые 4 рассчитаны для этого же композита по уравнению (1). Видно, что значения диэлектрической проницаемости, рассчитанные по модели двух-

компонентной эффективной среды, удовлетворительно совпадают с данными спектральных измерений. Это наглядно демонстрирует возможность применения простой и известной модели слоистой среды для описания диэлектрических свойств бионанокompозитов в терагерцовом диапазоне.

## ВЫВОДЫ

В работе экспериментально продемонстрирована чувствительность методов ИК-фурье-спектроскопии к содержанию хитозана и сапонита в исходном растворе бионанокompозитов. Из-за большого количества гидроксильных групп и влияния водородных связей на добротность молекулярных колебаний в терагерцовых спектрах поглощения бионанокompозитов не наблюдается заметных особенностей. Наблюдаемый в терагерцовом спектре поглощения сапонита максимум вблизи 1.5–2 ТГц имеет фоновую природу и связан с кристаллическостью наночастиц синтетической глины. Показано, что для описания диэлектрических свойств бионанокompозитов в терагерцовом диапазоне может быть использована модель эффективной слоистой среды.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова до 2020 года и проектов Российского фонда фундаментальных исследований 14-02-00979, 14-22-01098-офи\_м.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruiz-Hitzky E., Darder M., Aranda P. // Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials / Ed. by Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y.M. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 1.
2. Ramakrishna S., Huang Z.M., Kumar G.V., Batchelor A.W., Mayer J. An Introduction to Biocomposites. London: Imperial College Press, 2004.
3. Shchipunov Y. // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 2579.
4. Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1309.
5. Roberts G.A.F. Chitin Chemistry. London: MacMillan, 1992.
6. Hirano S. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 2000. P. 471.
7. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R.M., Chiellini F. // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. P. 981.
8. Kotz J., Kosmella S. // Advances in Chitin Science. 7th International Conference on Chitin and Chitosan / Ed. by Domard A., Roberts G.A., Varum K.M. Lyon: Jacques Andre Publ., 1998. P. 476.
9. Drogoz A., David L., Rochas C., Domard A., Delair T. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 10950.
10. Shchipunov Y.A., Postnova I.V. // Compos. Interfaces. 2009. V. 16. P. 251.
11. Sandford P.A. // Chitin and Chitosan. Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications / Ed. by Skjak-Braek G., Anthonsen T., Sandford P.A. London: Elsevier Appl. Sci. 1989. P. 51.

12. *Betigeri S.S., Neau S.H.* // *Biomaterials*. 2002. V. 23. P. 3627.
13. *Шумилина Е.В., Щипунов Ю.А.* // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64. С. 413.
14. *Schatz C., Lucas J.-M., Viton C., Domard A., Pichot C., Delair T.* // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 7766.
15. *Hirano S.* // *Macromol. Symp.* 2001. V. 168. P. 21.
16. *Штильман М.И.* Полимеры медико-биологического назначения. М.: Академкнига, 2006.
17. *Kim H.-J., Lee H.-C., Oh J.-S., Shin B.-A., Oh C.-S., Park R.-D., Yang K.-S., Cho C.-S.* // *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 1999. V. 10. P. 543.
18. *Zhao Q., Han B., Wang Z., Gao C., Peng C., Shen J.* // *Nanomed.: Nanotech. Biol. Med.* 2007. V. 3. P. 63.
19. *Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G.* // *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science* / Ed. by Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Amsterdam: Elsevier, 2006. P. 19.
20. *Utracki L.A.* Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Shrewsbury, UK: RAPRA Technology, 2004.
21. *Wang S., Chen L., Tong Y.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 686.
22. *Darder M., Aranda P., Ruiz A.I., Fernandes F.M., Ruiz-Hitzky E.* // *Mat. Sci. Tech.-Lond.* 2008. V. 24. P. 1100.
23. *Okada O., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.* // *MRS Symp. Proc.* 1990. V. 171. P. 45.
24. *Alexandre M., Dubois P.* // *Mater. Sci. Eng. R.* 2000. V. 28. P. 1.
25. *Ray S.S., Okamoto M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 1539.
26. *Shchipunov Y.A., Ivanova N., Silant'ev V.* // *Green Chem.* 2009. V. 11. P. 1758.
27. *Щипунов Ю.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В.* // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. С. 654.
28. *Щипунов Ю.А., Сарин С.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В.* // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. С. 663.
29. *Smirnova I.N., Sapozhnikov D.A., Kargovsky A.V., Volodin V.A., Cherkasova O.P., Bocquet R., Shkurinov A.P.* // *Vibr. Spectrosc.* 2012. V. 62. P. 238.
30. *Siripatrawan U., Harte B.R.* // *Food Hydrocoll.* 2010. V. 24. P. 770.
31. *Katti K.S., Katti D.R., Dash R.* // *Biomed. Mater.* 2008. V. 3. P. 034122.
32. *Abdollahi M., Rezaei M., Farzi G.* // *J. Food Eng.* 2012. V. 111. P. 343.
33. *Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 3774.
34. *Lertworasirikul A., Noguchi K., Ogawa K., Okuyama K.* // *Carbohydr. Res.* 2004. V. 339. P. 835.
35. *Dolgaleva K., Boyd R.W.* // *Adv. Opt. Photon.* 2012. V. 4. P. 1.
36. *Landauer R.* // *J. Appl. Phys.* 1952. V. 23. P. 779.