



Т. А. Савицкая, Т. Н. Шибайло,
Д. Д. Гриншпан

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА И СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Способность к биоразложению, возобновляемая сырьевая база, широкие возможности химического модифицирования и многообразие продуктов, получаемых на основе самых распространенных в природе полимеров хитина и целлюлозы до сих пор обеспечивают устойчивый интерес исследователей к этим полимерам и их производным.

Нами было показано [1], что деацетилированное производное хитина — хитозан (ХТЗ) и сложный смешанный эфир целлюлозы — сульфат ацетат (САЦ) способны взаимодействовать друг с другом с образованием комплекса, который выделяется в виде новой фазы при смешении растворов исходных полимеров. Целью настоящей работы явилось изучение физико-химических и коллоидных свойств интерполиэлектродитных комплексов (ИПЭК), получаемых при смешении растворов ХТЗ и САЦ в различных растворителях: уксусной, моно-, ди- и трихлоруксусной кислотах, ацетатных буферных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катионного полиэлектролита использовали ХТЗ краба (производитель ЗАО «Биопрогресс», РФ) со степенью ацетилирования $0,24 \pm 0,03$ и средневязкостной молекулярной массой $M = 3,09 \cdot 10^5$.

Анионным полиэлектролитом служил гомогенно синтезированный САЦ с $M = 4,6 \cdot 10^4$, содержащий в среднем 17—19 масс. % связанной уксусной кислоты и 32—34 масс. % связанной серной кислоты. Образцы САЦ содержали сульфатные группы в H^+ и Na^+ -формах, что проявлялось в различных значениях рН 1 % раствора в дистиллированной воде (2,1, 2,9, 4,3 и 6,9).

Растворение полимеров осуществляли в 0,16 М и 0,33 М водных растворах уксусной кислоты и ее хлорпроизводных (моно-, ди- и три-), а также в ацетатных буферных растворах, содержащих 0,1, 0,2, 0,3 и 0,4 М ацетата натрия.

Изучение взаимодействия полиэлектролитов проводили с помощью метода коллоидного титрования. Метод основан на свойстве системы рассеивать свет при образовании дисперсии нерастворимых частиц. Для образования дисперсий частиц ИПЭК титровали как раствор САЦ раствором ХТЗ, так и раствор ХТЗ раствором САЦ. Концентрация титранта и титруемого раствора составля-

ла соответственно 0,01 и 0,001 моль/дм^{3*}. Измерение оптической плотности D проводили через минуту после добавления каждой последующей порции титранта на фотоэлектроколориметре «КФК—3—01». В серии параллельных опытов различие значений D не превышало погрешности измерений прибора.

Для построения концентрационных диаграмм использовали растворы полимеров с концентрацией от 0,04 до 0,4 М в ацетатном буфере (0,16 М CH_3COOH с 0,1 М CH_3COONa). При этом синтез ИПЭК осуществляли путем капельного введения раствора ХТЗ в раствор САЦ (рН 2,1 и 6,9).

Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли с помощью вискозиметра Уббелюде с диаметром внутреннего капилляра $d = 0,34$ мм по методике, описанной в работе [2].

Для исследования структуры и свойств образцы ИПЭК готовили путем смешения 0,1 М растворов ХТЗ и САЦ (рН 4,3) в ацетатном буфере в объемном отношении ХТЗ : САЦ = 1 : 1. Образующийся твердофазный продукт отфильтровывали на воронке Бунзена и отмывали дистиллированной водой. По данным химического анализа состав полученного продукта соответствовал молярному отношению звеньев ХТЗ : САЦ = 2 : 1.

ИК-спектроскопическое исследование осуществляли на приборе SPECTRUM ASCII.

Для рентгеноструктурных исследований использовали прибор HZG 4A (Carl Zeiss, Jena) с излучением CuK_α , никелевым фильтром с поточечной записью углов.

Термический анализ проводили методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоанализаторе STA 449 C (NETZSCH, Германия) со скоростью нагрева 5 К/мин в атмосфере азота в интервале температур 220—600 К. Масса навесок составляла 19 ± 1 мг.

Микрофотографии частиц ИПЭК получали на сканирующем электронном микроскопе «LEO—1420». Препараты для просмотра готовили путем нанесения 1 см³ суспензии или пленки образца на предметное стекло $1,5 \times 1,5$ см с последующей сушкой на воздухе. Перед просмотром на поверхность препаратов напыляли золото на установке K550 (EMITESH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешении растворов ХТЗ и САЦ происходит образование ИПЭК, который выделяется в виде новой фазы. В данной работе ИПЭК получали четырьмя способами: сливанием растворов индивидуальных полимеров без перемешивания и при интенсивном перемешивании, капельным добавлением раствора одного полимера к раствору другого и погружением нанесенного на подложку тонкого слоя раствора одного полимера в раствор другого.

Оказалось, что сливание растворов друг с другом без перемешивания приводит к образованию на границе раздела тонкой плотной пленки ИПЭК, не проницаемой для оставшихся в растворе макромолекул. Такое состояние сис-

* Здесь и в дальнейшем концентрацию полимеров выражали в молях мономерных звеньев. В случае ХТЗ использовали среднюю молекулярную массу хитиновых и хитозановых звеньев с учетом их молярной доли в составе полимера.

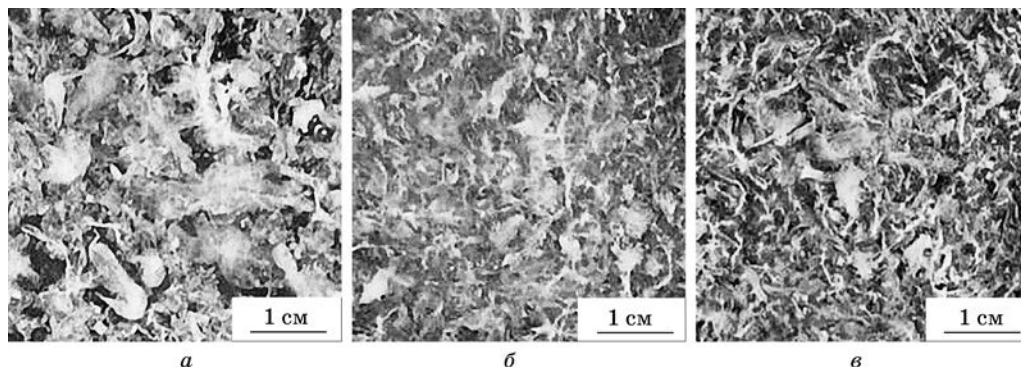


Рис. 1. Фотографии ИПЭЖ, образовавшихся при смешении равных объемов 0,1 М растворов ХТЗ и САЦ в различных растворителях: а — 0,16 М АсОН с 0,1 М АсОНа; б — 0,33 М АсОН; в — 0,33 М АсОН с 0,2 М АсОНа

темы сохранялось в течение нескольких месяцев. В то же время сливание растворов ХТЗ и САЦ в любом объемном отношении при интенсивном перемешивании приводило к получению ИПЭЖ в виде равномерно распределенной по объему фибриллярной массы независимо от состава растворителя (рис. 1).

Капельный метод смешения позволяет получать корпускулярные или фибриллярные дисперсии ИПЭЖ. При этом в зависимости от концентрации полимеров меняется не только вид частиц, но и их размер. В частности, могут образовываться как нанодисперсные и микрогетерогенные (среднедисперсные), так и грубодисперсные системы. Наглядной иллюстрацией разнообразия форм ИПЭЖ служат фотографии, представленные на рис. 2.

Концентрационные диаграммы образования ИПЭЖ приведены на рис. 3 и 4. Как следует из данных этих рисунков, диаграммы для образцов САЦ с различной степенью замещения ионов водорода в сульфогруппах на ионы Na^+ не идентичны. Если использовать образец САЦ со значением pH 2,1 (см. рис. 3), то в области разбавленных растворов обоих полимеров, где проявляется эффект полиэлектролитного набухания и цепи макромолекул разворачиваются, образующийся ИПЭЖ имеет вид фибриллярной массы. Из разбавленных растворов ХТЗ и умеренно концентрированных растворов САЦ формируются крупные частицы неопределенной формы (см. рис. 2). Увеличение концентрации ХТЗ свыше 0,1 М приводит к образованию частиц ИПЭЖ в виде правильных сфер. При дальнейшем увеличении концентрации раствора ХТЗ сферы становятся полыми. Если сохранять концентрацию ХТЗ постоянной, а увеличивать концентрацию САЦ, то частицы ИПЭЖ имеют форму полусфер и эритроцитов. Такое изменение формы ИПЭЖ можно объяснить различным осмотическим потоком растворителя через пленку ИПЭЖ, выполняющую роль полупроницаемой мембраны, снаружи внутрь или наоборот.

Продукты комплексообразования образца САЦ, имеющего практически нейтральный pH 6,9 (см. рис. 4), т. е. содержащего сульфатные группы в основном в Na^+ -форме, приобретают совершенно иной вид в тех же концентрационных границах. Например, в области 4 вместо фибриллярной массы и частиц неопределенной формы, характерных для ИПЭЖ на основе САЦ с pH 2,1, образуются коацерваты.

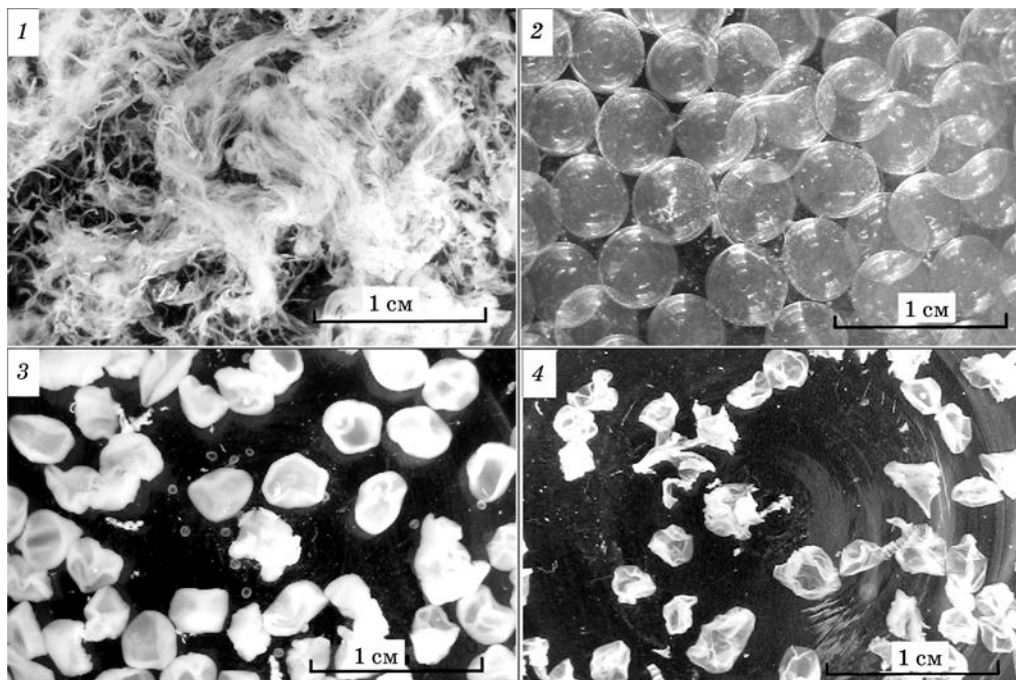


Рис. 2. Фотографии различных форм ИПЭК:
1 — фибриллярная масса; 2 — сферы; 3 — полусферы;
4 — частицы неопределенной формы

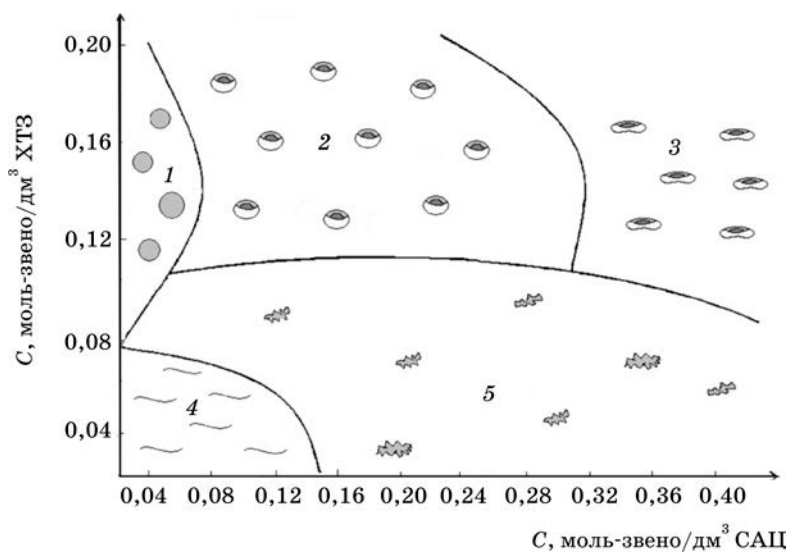


Рис. 3. Концентрационная диаграмма образования различных форм ИПЭК (капельное введение раствора ХТЗ в раствор САЦ (рН 2,1):
1 — сферы; 2 — полусферы; 3 — эритроциты;
4 — фибриллярная масса; 5 — частицы неопределенной формы

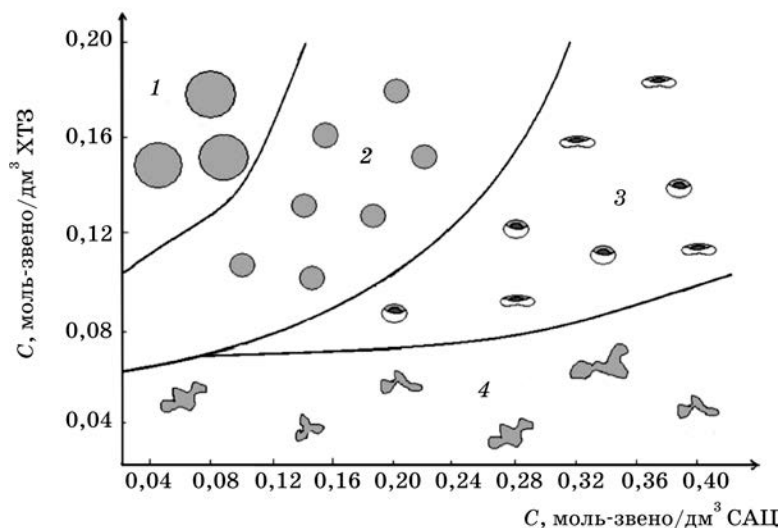


Рис. 4. Концентрационная диаграмма образования различных форм ИПЭК (капельное введение раствора ХТЗ в раствор САЦ (рН 6,9):
1 и 2 — сферы; 3 — полусферы; 4 — коацерваты

На этих диаграммах не представлена область сильно разбавленных растворов. При смешении таких растворов в условиях, соответствующих коллоидному титрованию, образуются стабильные в течение нескольких часов суспензии ИПЭК, частицы которых в зависимости от вида растворителя имеют свою, отличную от других, морфологию: от бесформенных образований до высокоорганизованных структур (рис. 5).

Особенный интерес вызвал способ получения ИПЭК, заключающийся в том, что на стеклянную пластинку с помощью специального приспособления сначала наносили слой раствора одного из полимеров, а затем пластинку по-

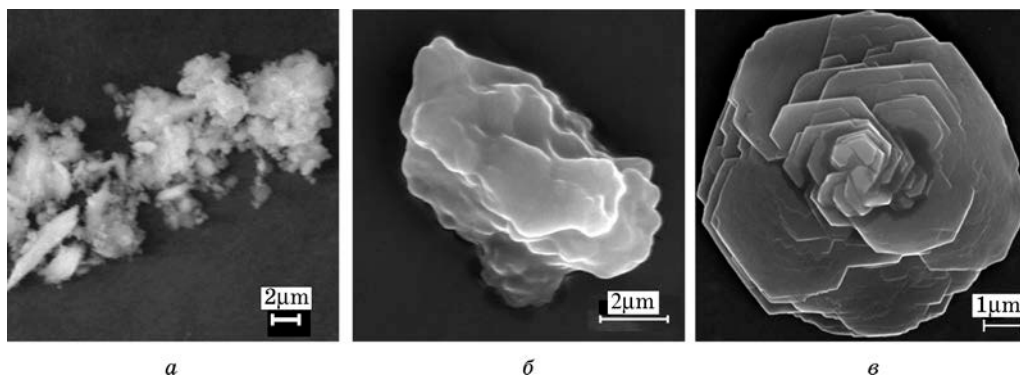


Рис. 5. Микрофотографии частиц ИПЭК, полученных при капельном введении 0,01 М раствора ХТЗ в 0,001 М раствор САЦ:
а — ХТЗ в САЦ рН 2,0 в 0,16 М АсОН с 0,1 М АсОНа; б — САЦ в ХТЗ рН 2,0 в 0,16 М АсОН с 0,1 М АсОНа; в — ХТЗ в САЦ рН 2,9 в 0,16 М ССl₃СООН

гружали в раствор второго полимера как в осадительную ванну с последующей промывкой водой и сушкой. Например, пластинку с нанесенным слоем 0,1 М раствора ХТЗ погружали в 0,01 М раствор САЦ. В этом случае формировалась гладкая матовая пленка ИПЭК (рис. 6, а), а при погружении слоя 0,4 М раствора САЦ в 0,01 М раствор ХТЗ образование пленки сопровождалось ее сильной фрагментацией (рис. 6, б). Из данных рис. 6 видно, что поверхность пленки в первом случае однородна, а во втором — нет. Кроме того, на ней расположены скопления тонких пластинок, которые напоминают структуры, формирующиеся с течением времени в слое водного раствора САЦ, помещенного между стеклянными пластинками (рис. 7). Это указывает на то, что при погружении слоя раствора САЦ в раствор ХТЗ наряду с образованием ИПЭК происходит кристаллизация не вступившего в реакцию САЦ.

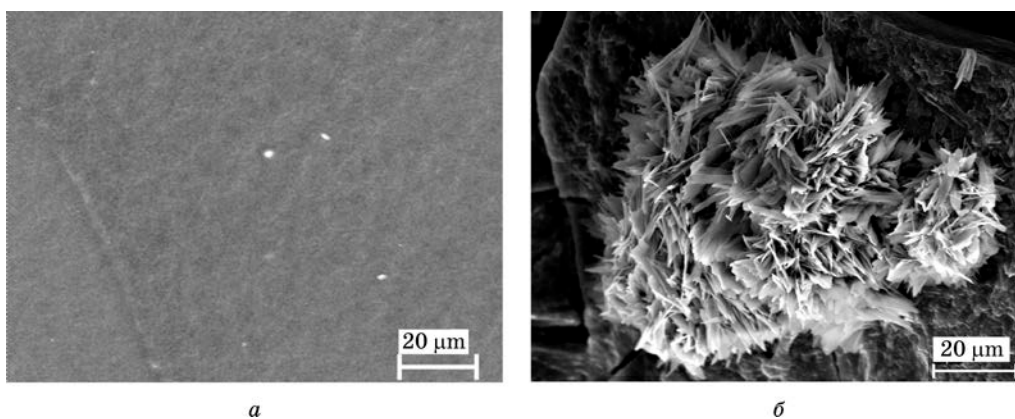


Рис. 6. Поверхность пленок ИПЭК (САЦ рН 2,9):
а — пленка, полученная при погружении слоя раствора ХТЗ в раствор САЦ;
б — пленка, полученная при погружении слоя раствора САЦ в раствор ХТЗ

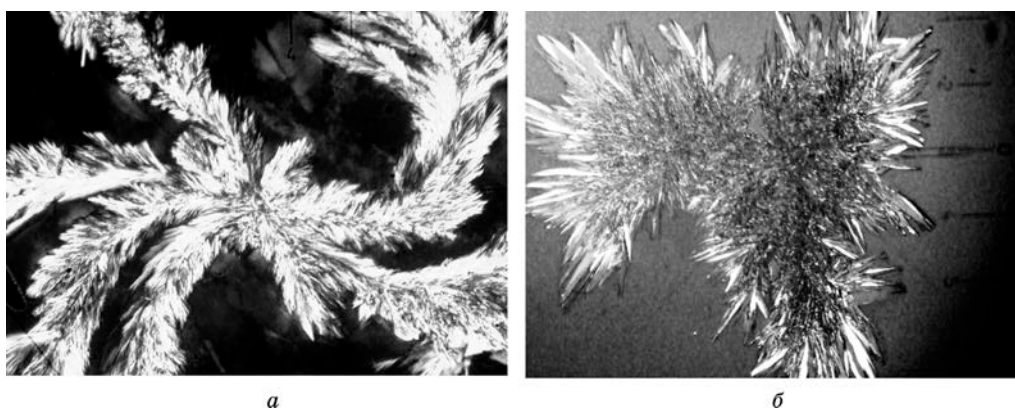
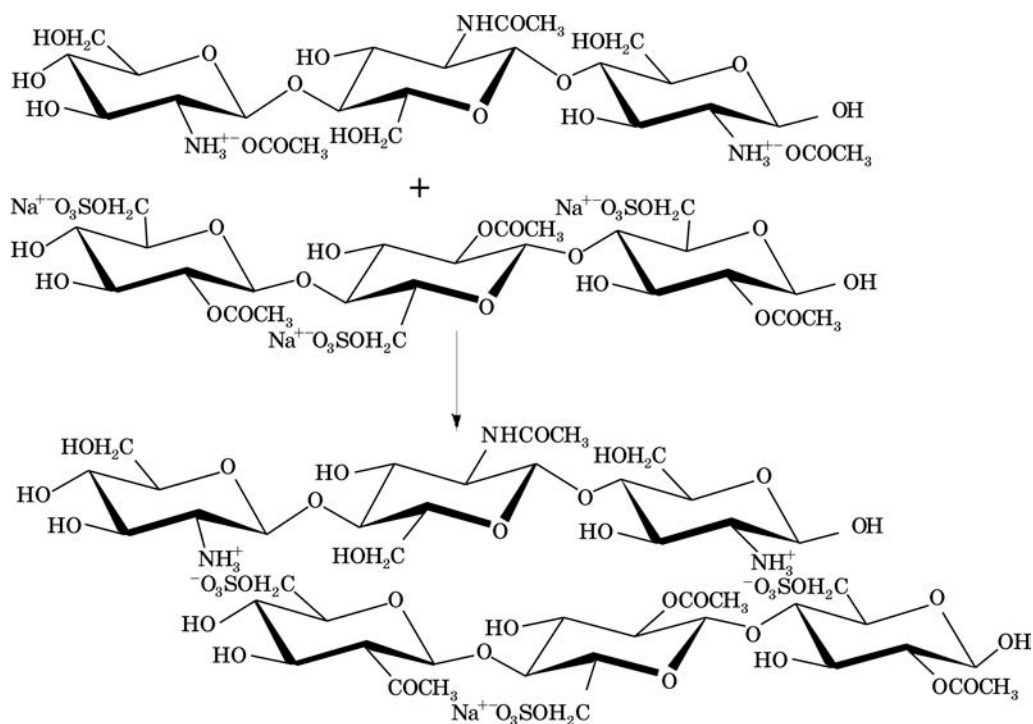


Рис. 7. Надмолекулярные структуры, формирующиеся с течением времени в тонком слое водных растворов образцов САЦ:
а — рН 2,0; б — рН 2,9

Синтез ИПЭК при смешении растворов ХТЗ и САЦ в кислотных растворителях можно представить как фронтально распространяющуюся интерполи-электролитную реакцию, которая заключается в образовании ионных связей и превращении двух однотяжевых цепей в одну двухтяжевую по схеме:



Образование нерастворимого ИПЭК обусловлено взаимным экранированием зарядов реагирующих макромолекул и превращением гидрофильных полимеров в гидрофобный продукт. Действительно оказалось, что полученный ИПЭК сильно набухает в хлороформе, к которому индифферентны оба исходных полимера.

Количественный состав ИПЭК, образующихся при смешении растворов САЦ и ХТЗ, был определен на основании результатов коллоидного титрования (КТ), которые представлены на рис. 8 и 9 в виде зависимости относительной оптической плотности дисперсии ИПЭК от отношения полимеров в смешиваемых растворах. Как следует из данных рис. 8, молярное отношение ХТЗ : САЦ в ИПЭК, соответствующее максимуму оптической плотности на кривой КТ, составляет 1 : 1,5 в уксусной кислоте и 1 : 2 в буферных растворах. В этих растворителях комплекс обогащен САЦ (рН 2,1). При этом установлена зависимость состава ИПЭК от степени ионизации функциональных групп САЦ (рис. 10).

Из данных рис. 10 следует, что чем меньше в образце САЦ сульфатных групп в H^+ -форме, тем больший объем раствора ХТЗ требуется для выхода кривой коллоидного титрования на плато и тем ближе отношение ХТЗ : САЦ в комплексе к составу 1 : 1. В случае хлоруксусных кислот (см. рис. 9) это отношение закономерно изменялось от 1 : 0,9 для трихлоруксусной до 1 : 1 для дихлоруксусной и до 1 : 1,5 для монохлоруксусной кислот. Здесь следует отметить, что

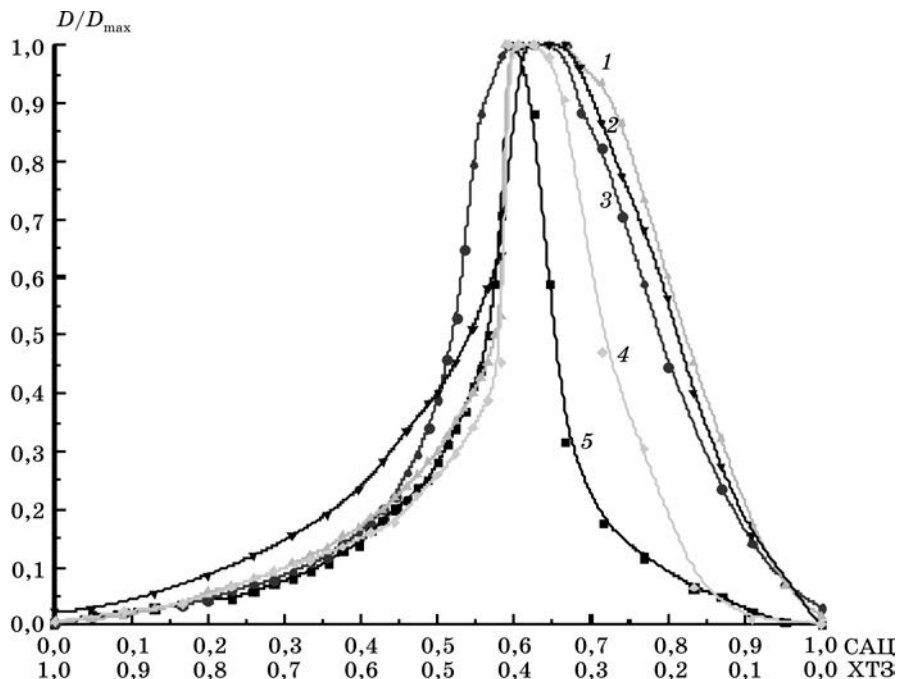


Рис. 8. Зависимость относительной оптической плотности дисперсии ИПЭК в 0,16 М уксусной кислоте и ее буферных растворах от молярного отношения исходных полимеров:
1 — 0,2 М AcONa; 2 — 0,3 М AcONa; 3 — 0,1 М AcONa;
4 — 0,4 М AcONa; 5 — 0,16 М AcOH

оптическая плотность дисперсий ИПЭК, которая пропорциональна количеству образующихся частиц, уменьшается с увеличением количества атомов хлора в кислоте. Это можно связать также с изменением степени протонирования аминогрупп в ХТЗ и сульфатных групп в САЦ в ряду данных кислот.

При этом для уксусной кислоты и ацетатных буферных растворов была найдена корреляция между зависимостями абсолютных значений оптической плотности в точке максимума на кривых коллоидного титрования и характеристической вязкости от ионной силы раствора. Как следует из данных рис. 11, с ростом ионной силы значения D_{\max} и $[\eta]$ изменяются экстремально: сначала падают, а затем растут. Поскольку D пропорциональна концентрации частиц в дисперсии ИПЭК, а $[\eta]$ определяет степень свернутости полиэлектrolитной цепи, то можно предположить, что чем более распрямлены цепи, тем больше образуется частиц ИПЭК. При этом размер образующихся частиц дисперсии практически не зависит от соотношения полимеров. Например, для случая капельного введения 0,001 М раствора ХТЗ в 0,01 М раствор САЦ размер частиц, определяемый по методу спектра мутности [3], составляет во всех случаях величину порядка 0,7 мкм. Изменение порядка смешения растворов также не привело к изменению размера частиц ИПЭК, что указывает на стехиометричность его состава.

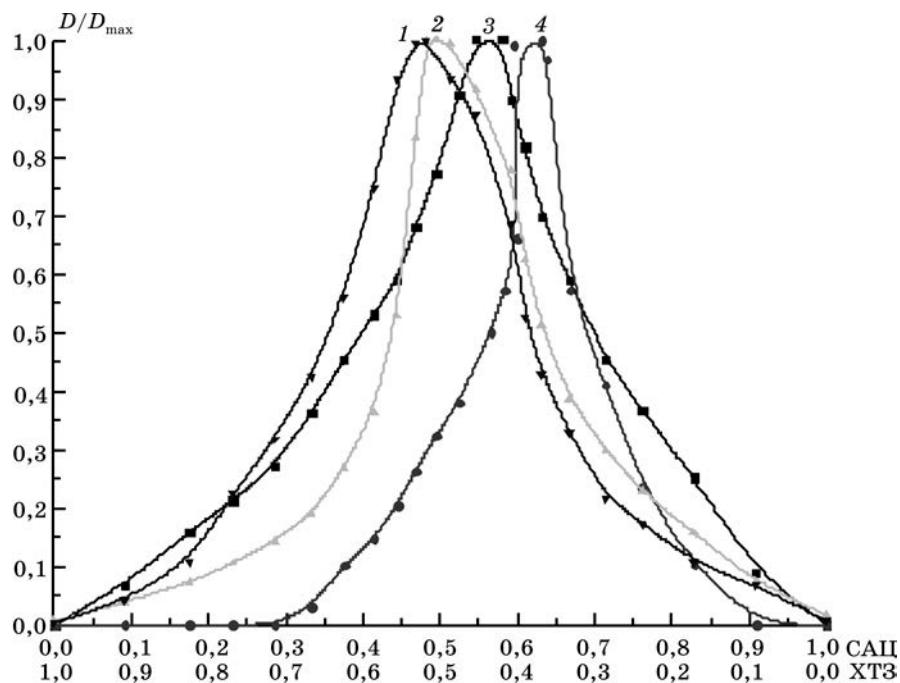


Рис. 9. Зависимость относительной оптической плотности дисперсии ИПЭЖ в 0,16 М кислотах от молярного отношения исходных полимеров: 1 — трихлоруксусная; 2 — дихлоруксусная; 3 — уксусная; 4 — монохлоруксусная

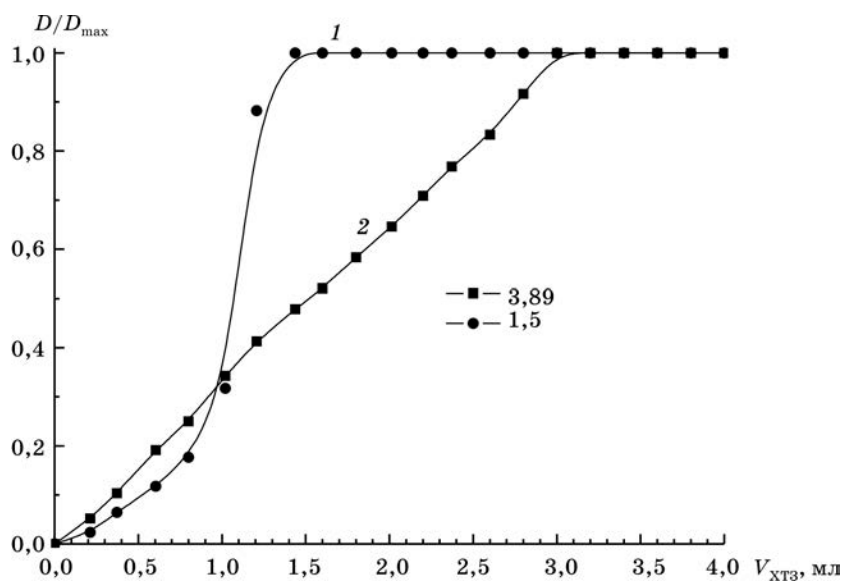
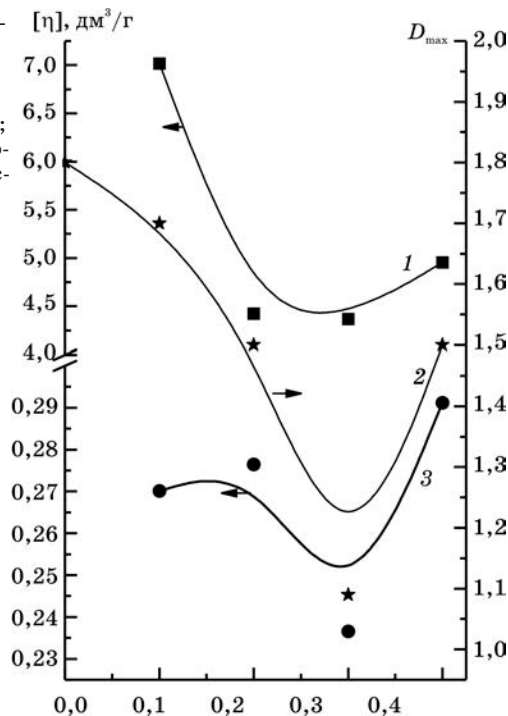


Рис. 10. Кривые титрования растворов образцов САЦ с различным рН раствором ХТЗ в 0,16 М CH_3COOH : 1 — рН 1,5; 2 — рН 3,9

Рис. 11. Зависимость характеристической вязкости растворов полимеров и максимальной оптической плотности дисперсии ИПЭК от ионной силы:
1 — характеристическая вязкость раствора ХТЗ;
2 — максимальная оптическая плотность дисперсии ИПЭК; 3 — характеристическая вязкость раствора САЦ (рН 2,9)



Результаты исследования структуры и термостойкости ИПЭК свидетельствуют о том, что поликомплекс представляет собой новое вещество, свойства которого не являются аддитивными свойствам исходных полимеров. Из данных рис. 12 следует, что комплексообразование ХТЗ с САЦ приводит к разрушению кристаллической структуры ХТЗ и образованию аморфного образца ИПЭК. Так, исчезают характерные для ХТЗ рефлексы в области $2\theta = 11^\circ$ и 19° (кривая 1). Дифрактограмма ИПЭК (кривая 3) имеет вид диффузного гало, что свидетельствует о его аморфной структуре.

Было также установлено, что в процессе сушки упорядоченность структуры ИПЭК существенно не меняется. На рис. 12 приведены профили рентгеновской дифракции ИПЭК до (1) и после (2) сушки на воздухе. Судя по низкому и размытому максимуму на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, структура ИПЭК является аморфной как в мокром, так и в сухом состоянии. Широкий дифракционный пик с максимумом при $2\theta = 28^\circ$ (кривая 2), по литературным данным, соответствует одному из пиков на дифрактограммах гидрогелевых хитозановых мембран [4]. В результате сушки происходит лишь сдвиг диффузного гало в малоугловую область.

Особенно наглядно различие в свойствах ХТЗ, САЦ и ИПЭК иллюстрируют результаты термического исследования. В частности, кривая ДТГ (рис. 13) ИПЭК не совпадает с соответствующими кривыми для исходных полимеров. При этом температура максимальной скорости разложения ИПЭК ($T_{max} = 490$ К) больше, чем у САЦ ($T_{max} = 473$ К), но меньше, чем у ХТЗ ($T_{max} = 563$ К). Существенное отличие имеет и кривая ДСК комплекса. Как видно из данных рис. 13, экзотермический эффект, наблюдающийся для САЦ при 473 К, для

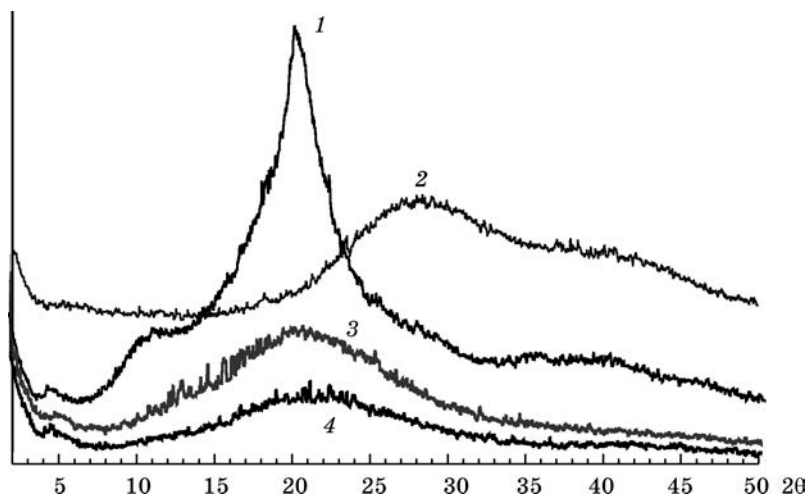


Рис. 12. Дифрактограммы исходных полимеров и ИПЭК:
1 — хитозан (воздушно-сухой); 2 — ИПЭК (влажный);
3 — ИПЭК (воздушно-сухой); 4 — САЦ (воздушно-сухой)

ИПЭК становится существенно меньше по величине и смещается в область более высоких температур, до 483 К. Поскольку этот эффект может быть связан с образованием уксусной кислоты из ацетильных остатков САЦ после их отщепления в присутствии воды и серной кислоты, образующейся в результате гидролиза сульфогрупп, то уменьшение его величины свидетельствует об участии части этих групп во взаимодействии с аминогруппами ХТЗ.

В соответствии с данными рис. 14 ИК-спектр ИПЭК характеризуется также появлением новых полос по сравнению с ХТЗ и САЦ: 2071 и 1548 см^{-1} . В то же время в этом спектре по сравнению со спектром САЦ исчезают полосы 580 , 615 и 875 см^{-1} , со спектром ХТЗ — полосы 1600 и 893 см^{-1} . Одновременно в спектре ИПЭК происходит смещение полос 1663 и 1423 см^{-1} , принадлежащих ХТЗ, до 1640 и 1548 см^{-1} соответственно, а имеющаяся в спектре САЦ полоса 812 см^{-1} смещается до 802 см^{-1} .

Исчезновение в спектре ИПЭК полосы 1600 см^{-1} , которая обусловлена колебаниями свободных первичных аминогрупп в C_2 положении глюкозаминного звена ХТЗ, можно связать с участием этих групп в электростатическом взаимодействии с сульфатными группами САЦ. Появляющаяся при 1548 см^{-1} полоса соответствует новому состоянию этих аминогрупп, участвующих в образовании межцепных связей с сульфатными группами САЦ. Исчезновение полосы 580 см^{-1} , ответственной за деформационные колебания C—O—S связей, а также смещение полосы 812 см^{-1} в область меньших длин волн также свидетельствует об участии сульфатных групп САЦ в образовании сильных ионных связей.

Этот вывод согласуется с установленной нами для образцов САЦ зависимостью между степенью ионизации связи сульфатной группы с противоионом и положением полосы, обусловленной валентными колебаниями C—O—S связей. Так, в спектрах полностью ионизированной солевой формы САЦ (рН 6,9,

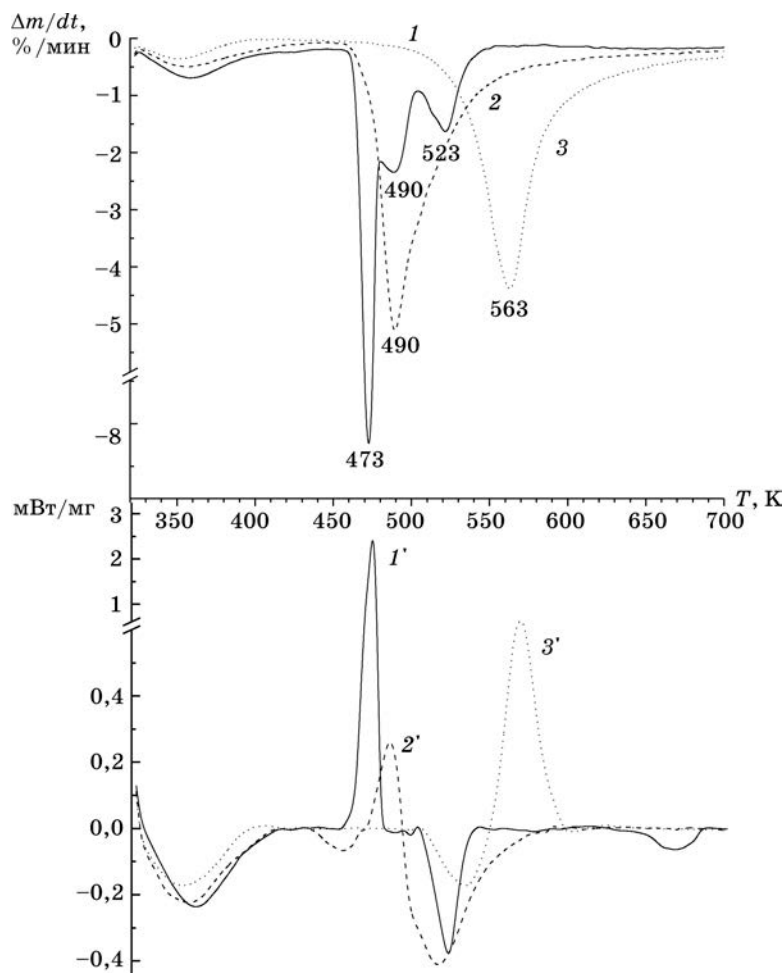


Рис. 13. Кривые ДТГ (1–3) и ДСК (1'–3') исходных полимеров и ИПЭК, состава ХТЗ : САЦ = 2 : 1, записанные в атмосфере азота: 1 и 1' – САЦ; 2 и 2' – ИПЭК 2 : 1; 3 и 3' – ХТЗ

Na^+ -форма) присутствует полоса 823 см^{-1} , а в спектре САЦ с рН 4,3, содержащего наряду с группами в Na^+ -форме сульфатные группы в H^+ -форме, проявляется полоса в области 817 см^{-1} и имеется небольшая полоса в области 875 см^{-1} (рис. 15). В то же время для образца САЦ, содержащего сульфатные группы в кислой форме (рН 2,1), в этой области наблюдается только полоса 876 см^{-1} , характерная для сульфатных групп в H^+ -форме. Таким образом, появление в спектре ИПЭК полосы в области 802 см^{-1} можно однозначно связать с усилением степени ионизации сульфатной группы САЦ за счет взаимодействия с аминогруппой ХТЗ. Аналогичное смещение в область меньших длин волн при замене иона H^+ на ион Me^+ имеет место и для низкомолекулярных сульфатов [5].

С практической точки зрения интерполиэлектролитная реакция между ХТЗ и САЦ была использована нами для флокуляции водной суспензии акти-

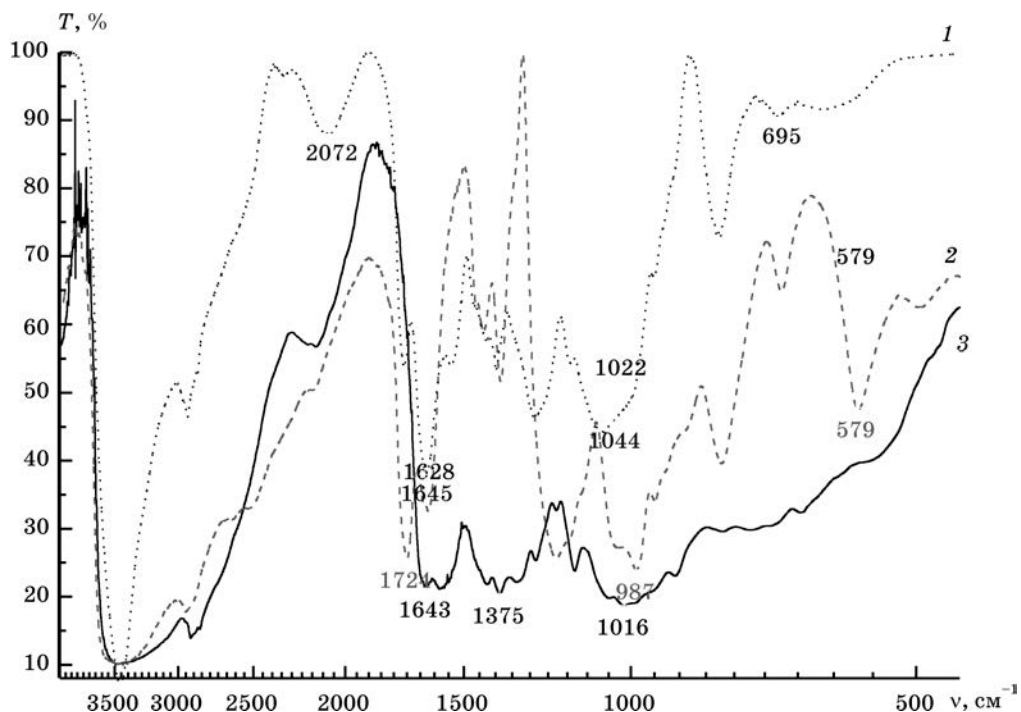


Рис. 14. ИК-спектры исходных полиэлектролитов и ИПЭЖ на их основе:
1 — ИПЭЖ; 2 — САЦ; 3 — ХТЗ

вированного угля АУТ—МИ, модифицированного САЦ. Суспензии такого активированного угля имеют малый размер частиц и узкое распределение их по размерам, а следовательно, высокую устойчивость. Добавление ХТЗ вызывает интенсивную флокуляцию частиц угля. Объединение частиц в данном случае происходит по механизму мостикообразования за счет образования ИПЭЖ при взаимодействии ХТЗ с адсорбированными на поверхности угольных частиц макромолекулами САЦ. Добавление избытка ХТЗ приводит к пептизации образовавшихся хлопьев. Это однозначно следует из результатов дисперсионного анализа суспензии активированного угля до и после флокуляции (рис. 16).

Также установлено, что флокуляцию вызывает и добавление к углю предварительно образованной суспензии ИПЭЖ. Более высокая эффективность действия ИПЭЖ, по сравнению с индивидуальными полимерами, обусловлена в первую очередь его большими размерами.

Преимуществом ИПЭЖ как флокулянтов является также способность ХТЗ к адсорбции различных ионов. Нами установлена возможность удаления из воды с использованием адсорбционно-флокуляционного метода очистки ионов кальция на 98 %, железа на 100 %, нитрит- и нитрат-ионов — на 83 и 60 % соответственно.

Добавление препаратов на основе активированного угля и ИПЭЖ в комбикорма цыплят-бройлеров способствовало приросту живой массы и не оказывало отрицательного влияния на основные показатели обмена веществ. Кроме

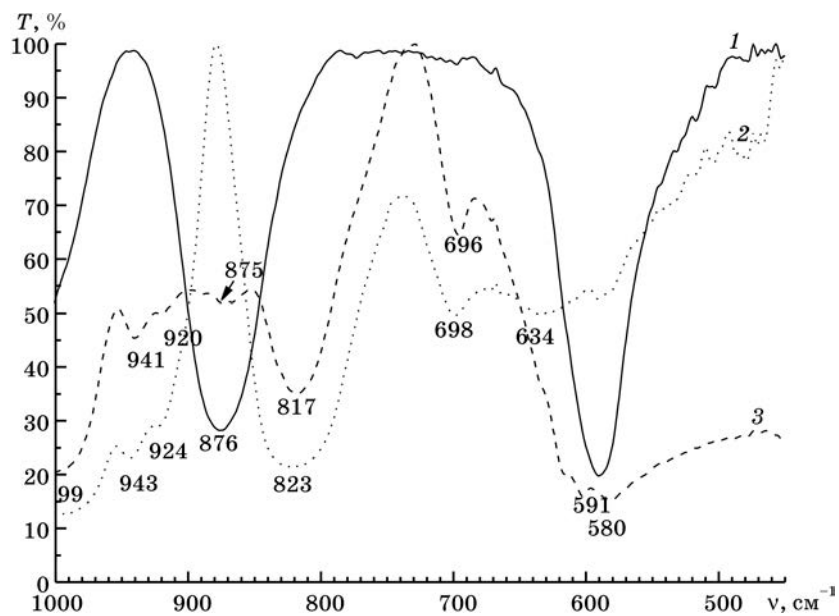


Рис. 15. ИК-спектры различных образцов САЦ:
1 — САЦ с рН = 2,1; 2 — САЦ с рН = 6,9; 3 — САЦ с рН = 4,3

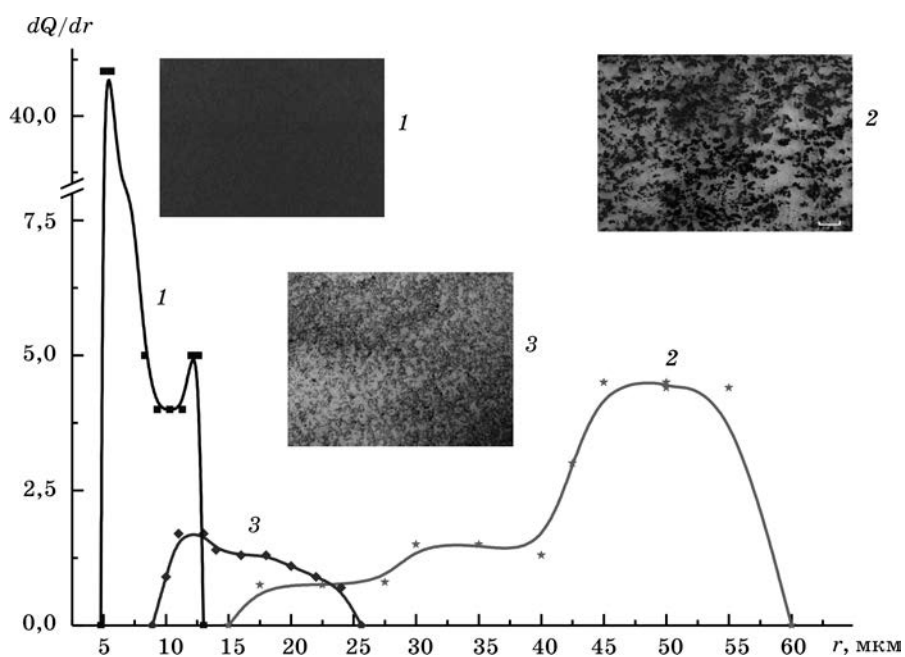


Рис. 16. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в 5 % угольной суспензии и микрофотографии суспензии до и после флокуляции и пептизации:
1 — исходная; 2 — после флокуляции; 3 — после пептизации

того, применение препаратов оказало положительное влияние на выработку у птиц поствакцинального иммунитета к вирусу ньюкаслской болезни.

Получены новые интерполиэлектrolитные комплексы ХТЗ и САЦ, которые образуются за счет электростатического взаимодействия и выделяются в виде новой фазы при смешении растворов этих полимеров. Показано, что в зависимости от способа смешения и концентрации растворов могут быть получены корпускулярные и фибриллярные дисперсии ИПЭК, а также микрокапсулы, пленки, коацерваты и т. п. Методом коллоидного титрования определены составы ИПЭК. Установлена зависимость состава поликомплекса от природы растворителя и степени ионизации функциональных групп САЦ. Доказано, что ИПЭК, полученный из растворов в ацетатном буфере, является индивидуальным рентгеноаморфным соединением, а его термические характеристики не являются аддитивной комбинацией свойств исходных полимеров. Показано, что морфология частиц в суспензиях ИПЭК в зависимости от условий синтеза может быть представлена как бесструктурными образованиями, так и высокоупорядоченными структурами. ИПЭК на основе ХТЗ и САЦ предложены для использования в процессах адсорбционно-флокуляционной очистки воды и в качестве эффективной добавки в ветеринарные препараты, повышающие биологическую ценность яиц и мяса бройлеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексообразование хитозана и сульфата ацетата целлюлозы в уксуснокислых растворах / Т. Н. Шибайло [и др.] // Коллоид. журн. 2008. Т. 70, № 5. С. 709—714.
2. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / Н. И. Авакумова [и др.]. М., 1990.
3. Кленин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / В. И. Кленин, С. Ю. Щёголев, В. И. Лаврушик. Саратов, 1977.
4. *Modrzejewska Z.* Determination of Hydrogel Chitosan Membrane Structure / *Z. Modrzejewska, W. Maniukiewicz, A. Wojtasz-Pajak* // Polish Chitin Society. 2006. Monogr. XI. P. 113—121.
5. Spectral Database for Organic Compounds. Режим доступа: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng>. Дата доступа: 7.12.2007.