

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2022 г. А. М. Жуков^{1*}, В. И. Солодилов¹, И. В. Третьяков¹, Е. А. Буракова², Г. Ю. Юрков^{1,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: zhukov765311@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2022;

после доработки 14.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Методом термического разложения пентакарбонила и формиата железа в расплаве полиэтилена синтезированы железосодержащие композиты с наночастицами. Синтезированные наночастицы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии. Размер наночастиц, синтезированных из пентакарбонила железа и формиата железа, составил 5.3 и 11.5 нм соответственно. Из дифрактограмм следует, что частицы имеют сложный состав. На основе наночастиц железа и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) получены композиционные материалы. По данным динамического механического анализа модуль упругости ПЭВД, наполненного частицами, полученными из пентакарбонила железа, выше, чем для матриц, содержащих формиат железа. Испытание на биоцидность показало, что модифицированная частицами матрица ингибирует рост микроорганизмов более эффективно, чем чистый полиэтилен.

Ключевые слова: пентакарбонил железа, формиат железа(III), термическое разложение, полиэтилен высокого давления, модифицирование биоцидность, механические характеристики.

DOI: 10.31857/S0207401X22090138

1. ВВЕДЕНИЕ

Массовая замена традиционных конструкционных материалов на полимерные и композиционные материалы — основная тенденция современности. Главное достоинство таких материалов заключается в сочетании высоких физико-механических характеристик, удельной массы и функциональных свойств [1, 2]. В частности, полиэтилен высокого давления (ПЭВД) является сырьем для изготовления деталей различных приборов и приспособлений медицинского назначения. При этом к полиэтилену предъявляются высокие требования, среди которых — отсутствие запаха, повышенная химическая стойкость, комплекс физико-механических свойств и биоцидность. Следует отметить, что биоцидность ПЭВД невысока [3]. Одним из наиболее оптимальных способов придания материалу комплексных свойств является их модифицирование. Весьма эффективно проявляют себя наночастицы на основе соединений металлов. В работах [4–7] показано, что введение

наночастиц металлов может не только увеличивать физико-механические характеристики, но и придавать материалам новые свойства [8]. Настоящая работа посвящена получению композиционного материала на основе полиэтилена и наночастиц железа и комплексному исследованию его свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимерных нанокмпозиций

В качестве исходных металлосодержащих соединений (МСС) для получения наночастиц использовали формиат железа(III) $\text{Fe}(\text{СНОО})_3$ и пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{СО})_5$. Железосодержащие наночастицы из пентакарбонила и формиата железа синтезированы в результате термического разложения железосодержащих прекурсоров в растворе-расплаве ПЭВД в очищенном минеральном масле и атмосфере аргона при температуре 260°C [9–11]. В раствор-расплав полиэтилен-

на в масле вводили железосодержащие прекурсоры при интенсивном перемешивании в таком количестве, чтобы получить композиционный материал с концентрацией наночастиц от 0.5 до 30 мас. %. Удаление продуктов распада МСС и паров растворителя из реактора осуществляли потоком аргона. Полученный материал помещали в аппарат Соклетта для отмывки масла гексаном от полученной композиции. После полной экстракции масла порошкообразный образец высушивали. Образцы для дальнейших исследований в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 2 мм получали прессованием синтезированных порошков при температуре 250–270 °С и давлении 50 кгс/см².

Просвечивающая электронная микроскопия

Размеры железосодержащих наночастиц, стабилизированных в объеме полиэтиленовой матрицы, определялись с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-1011 компании JEOL (Japan). Для этого исследуемый материал подвергали ультразвуковому диспергированию в этиловом спирте, а диспергированный порошок наносили на медную подложку [9, 12].

Рентгенофазовый анализ

Для определения состава наночастиц был использован метод рентгенофазового анализа. Рентгенограммы порошкообразных и прессованных образцов получали на дифрактометре XRD 6000 производства фирмы “Shimadzu” (Japan) (Cu(K_{α})-излучение, скорость сканирования – 2 град/мин). Положение линий определяли с точностью до ± 0.05 град. Определение фазового состава осуществлялось по картотеке из базы данных JCPDS PDF2-2005.

Магнитные свойства

Исследование магнитных свойств композиционных материалов проводили при комнатной температуре с использованием вибромагнетометра EG&G PAR-155. Для измерения коэрцитивной силы использовали прямоугольные образцы с размерами 2 × 1 × 2 мм.

Динамический механический анализ

Механические свойства измеряли с использованием динамического механического анализатора DMA 242 производства компании Netzsch (Germany) при комнатной температуре. Образцы представляли собой балку прямоугольного сечения размером 20 × 5 × 2 мм. Нагрузку балки осуществляли по трехточечной схеме нагружения с

частотой от 1 до 100 Гц. Расстояние между опорами составило 10 мм. В результате измерений определяли модуль упругости E' .

Термофизические свойства

С помощью дифференциально-термического и термогравиметрического анализов на приборе STA 449 F1 Jupiter компании Netzsch (Germany) изучали термостойкость полученных композиционных материалов.

Определение показателя текучести расплава осуществляли согласно ГОСТ 11645-73 на экструзионном пластометре с капилляром длиной 8 мм, диаметром 2.1 мм в течение 10 мин при нагрузке 21.6 кг и температуре 190 °С.

Термическую усталость композиционного материала изучали на машине малоциклового термомеханического нагружения. Для исследования были изготовлены прямоугольные пластины композитов и исходных полимеров с размерами 1 × 2 × 10 мм. Нагрев и охлаждение образцов осуществляли в циклическом режиме, температура изменялась со скоростью 1 °С/мин, измерения проводили в интервале от –70 до 100 °С.

Испытания на биоцидность

Оценку жизнеспособности микроорганизмов на поверхности полиэтилена, модифицированного железосодержащими наночастицами, проводили с использованием типичных тестовых культур: *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) и *Escherichia coli* штамма M-17 (кишечная палочка) – соответственно грамположительная и грамотрицательная бактериальные культуры, а также *Candida albicans* (кандида альбиканс) – дрожжеподобные микроскопические грибы. Для измерения биоцидности использовали метод, представляющий собой упрощенный вариант счетного микробиологического теста ASTM E2149 (ASTM E2149 – 10 Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. USA, 2001) [13–15]. Указанный тест основан на подсчете количества колоний микробов, образующихся при 24-часовом контакте измельченного модифицированного волокнистого материала с физиологическим раствором, в который введено определенное количество колоний микробов в виде суспензии. Для минимизации ошибки при подсчете колоний микроорганизмов и сокращения длительность подсчета количество образовавшихся колоний определяли нефелометрически (по изменению мутности раствора). Снижение микробного обсеменения тест-объектов оценивали в процентах по отношению к аналогичному показателю контрольного тест-объекта (немодифицированного полимера). Снижение

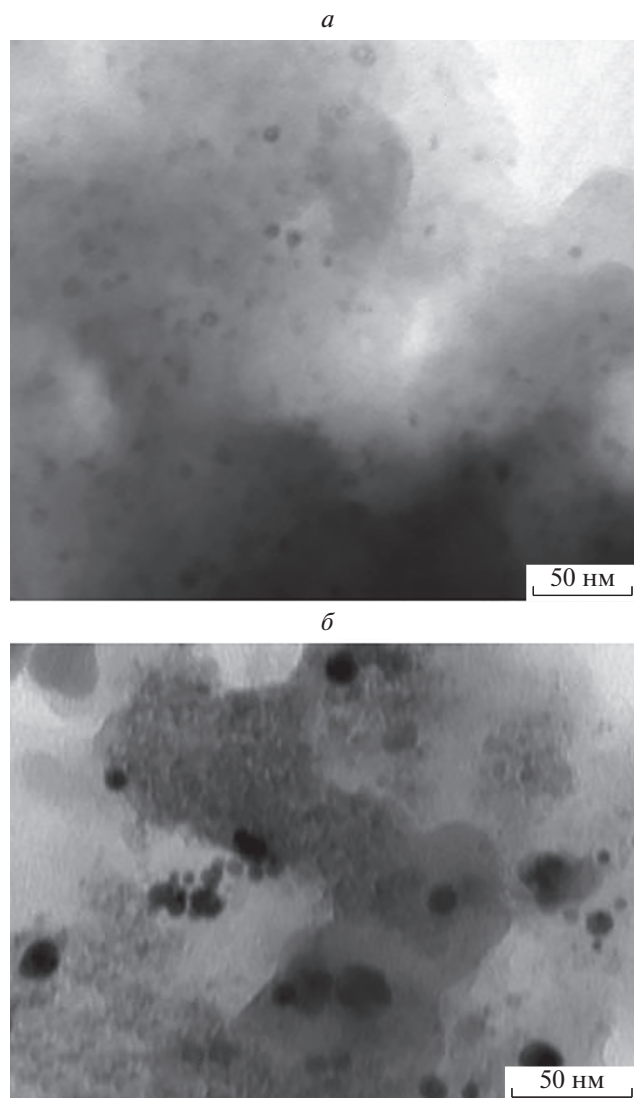


Рис. 1. Типичная микрофотография ПЭМ для наночастиц, полученных из пентакарбонила железа (а) и из формиата железа(III) (б).

концентрации микроорганизмов до уровня менее 90% считали недостаточным, от 90 до 99% – хорошим, свыше 99% – отличным антимикробным эффектом.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов композиционных материалов на основе ПЭВД и наночастиц железа. Видно, что частицы из пентакарбонила железа относительно равномерно распределены в объеме полимерной матрицы, не образуя агломератов. Средний размер частиц, синтезированных из пентакарбонила железа, составляет (5.3 ± 0.7) нм. Частицы, синтезированные из формиата железа, склонны к образо-

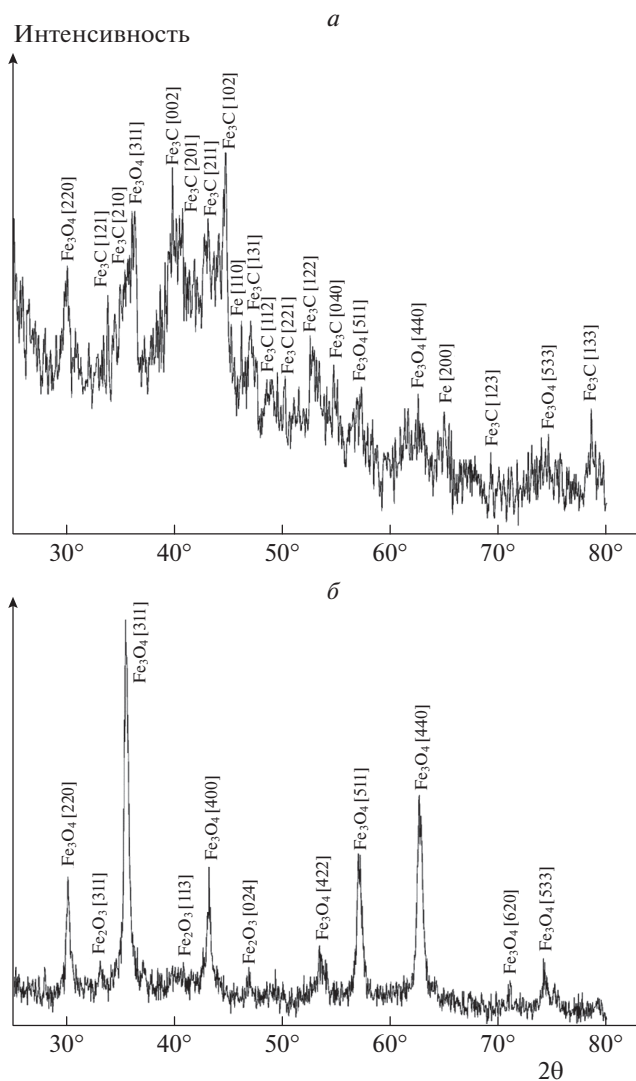


Рис. 2. Характерная дифрактограмма наночастиц, полученных из карбонила железа (а) и из формиата железа (б).

ванию агломератов. Как правило, агломераты состоят из нескольких частиц, имеющих форму, близкую к сферической. Средний размер наночастиц, полученных из формиата железа, составил (11.5 ± 0.5) нм.

Из дифрактограмм для композиционного материала ПЭВД + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ следует, что наночастицы имеют сложный состав (рис. 2а). На дифрактограммах присутствуют рефлексы, характерные для Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436), Fe_3C (JCPDS 85-1317) и металлического Fe (JCPDS 34-0529).

На дифрактограммах образцов композиционного материала ПЭВД + $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ (рис. 2б) присутствуют рефлексы, характерные для оксида железа(III) Fe_2O_3 (JCPDS 86-0550) и оксида железа Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436). Основываясь на интен-

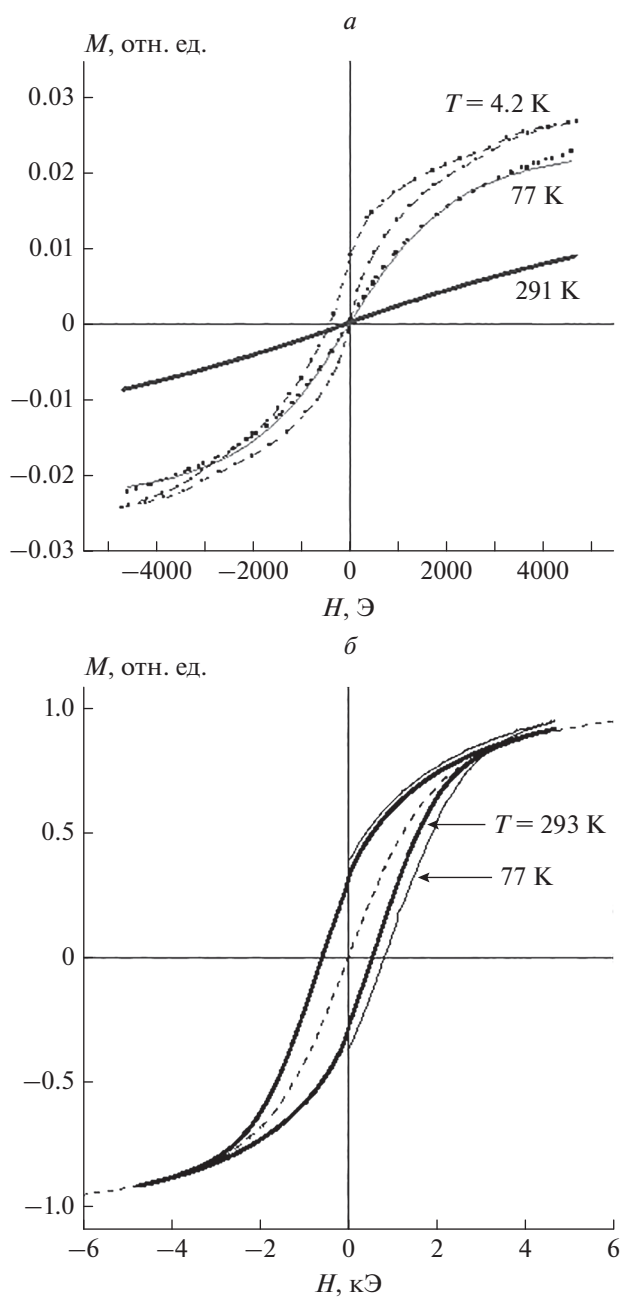


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности при разных температурах для ПЭВД, содержащего 23 мас. % наночастиц, полученных из $\text{Fe}(\text{CHOO})_3$ (а); ПЭВД, содержащего 5 мас.% наночастиц, полученных из $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (б). (Значения температуры указаны около соответствующих кривых.)

сивности дифракционных максимумов, можно сказать, что основной компонентой в образце является Fe_3O_4 . Сложный состав таких частиц подтвержден методом мессбауровской спектроскопии [13–15].

Для композиционного материала ПЭВД + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ магнитная часть спектра хорошо опи-

сывается наличием секстета с параметрами поля и изомерного сдвига, характерными для металлического железа (15%), и тремя секстетами с параметрами поля и изомерного сдвига, близкими к такому карбиду железа, как Fe_3C (48%). Отмечено, что некоторое уменьшение величины поля, наблюдаемое для первого секстета в этой группе (209 кЭ), совпадает с величиной H для Fe_3C и меньше, чем 222 кЭ, для Fe_5C_2 . Также некоторые различия в величинах изомерного сдвига и квадрупольного расщепления возможны для таких систем в связи с разупорядоченной структурой наночастиц из-за их высокой дефектности и малых размеров. Кроме того, в спектре наблюдается дублет, отвечающий по своим характеристикам смешанновалентному оксиду железа(II, III) со структурой шпинели – Fe_3O_4 [16]. Образцы, полученные из формиата железа, содержат в основном магнитоупорядоченные фазы. Наибольшая площадь под спектрами образцов отвечает указанному выше оксиду железа. Отмечено несколько заниженное значение химического сдвига, отвечающее атомам железа в тетраэдрических пустотах структуры шпинели, что указывает на большую дефектность образованного оксида Fe_3O_4 . Это обусловлено более высоким содержанием ионов $\text{Fe}(\text{III})$ в тетраэдрических пустотах, что приводит к уменьшению соответствующего химического сдвига [17]. Наличие оксида Fe_2O_3 подтверждается присутствием в спектре дублета, отвечающего атомам $\text{Fe}(\text{III})$ в суперпарамагнитном состоянии, который может образовывать собственные наночастицы, а также находиться на поверхности наночастиц оксида Fe_3O_4 .

На рис. 3 показано как изменяется намагниченность в зависимости от величины магнитного поля. Кривые намагниченности изученных образцов хорошо описываются функцией Ланжевена [18]. На основе полученных зависимостей намагниченности от температуры эксперимента определена температура блокировки (T_b).

Для образцов, полученных из формиата железа(III), было отмечено увеличение коэрцитивной силы и остаточного намагничивания с уменьшением температуры. Одно из возможных объяснений этого явления – присутствие в образце наночастиц различных размеров и, следовательно, с различными температурами блокировки T_b [19, 20]. Одна из компонент таких частиц имеет температуру блокировки T_b выше комнатной. Эти частицы делают главный вклад в намагничивание при температуре, близкой к комнатной. Другие компоненты частиц имеют T_b ниже температуры кипения жидкого азота (77 К) и остаются суперпарамагнитными в температурном интервале 77–291 К. Их вклад в магнитный момент образца полностью обратим (без гистерезиса) и увеличивается с уменьшением температуры, примерно

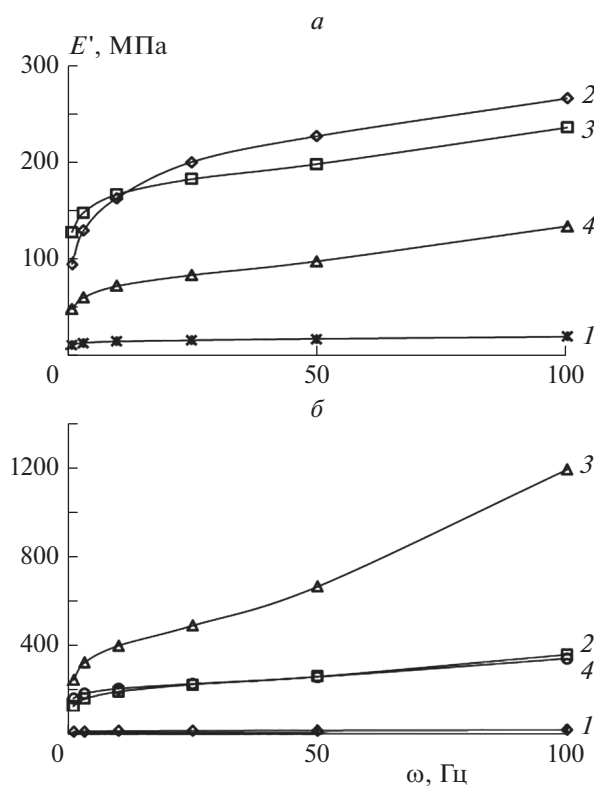


Рис. 4. Зависимости модуля упругости от частоты нагружения для образцов на основе ПЭВД, модифицированных наночастицами, полученными из формиата железа (а), при содержании железа (в %) 0 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) и пентакарбонила железа (б) при содержании железа 0 (1), 7 (2), 10 (3), 25 (4).

как $1/T$. Температуру 80 К можно принять за температуру блокировки системы наночастиц Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , а коэрцитивная сила (H_c) для этого образца при $T = 4.2$ К составила около 490 Э (рис. 3).

Композиционные материалы с наночастицами, полученными из пентакарбонила железа, проявляли ферромагнитное поведение, т.е. при комнатной температуре у них наблюдался магнитный гистерезис. На рис. 3б представлены петли гистерезиса, полученные при 293 и 77 К, для этого образца. Коэрцитивная сила этого материала при комнатной температуре составила $H_c = 570$ Э.

Полученные магнитные характеристики созданных композиций дополнительно подтверждают, что железосодержащие наночастицы, локализованные в объеме полимера, имеют сложный состав. Следует обратить внимание, что при изменении концентрации железосодержащих наночастиц в ПЭВД значение H_c остается неизменным.

На рис. 4 показано, как изменяется модуль упругости E' в зависимости от частоты приложения нагрузки ω для полиэтиленовых матриц, наполненных синтезированными наночастицами.

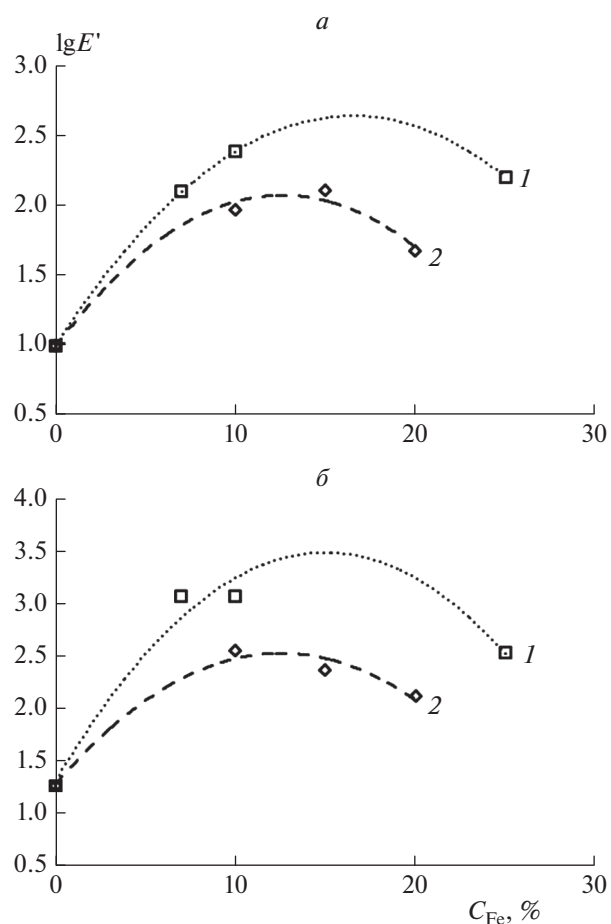


Рис. 5. Зависимости модуля упругости ПЭВД от концентрации наночастиц железа, полученных из пентакарбонила железа (1) и формиата железа (2), при частоте нагружения 1 (а) и 100 Гц (б).

Показано, что при увеличении частоты нагрузки, модуль упругости полученных материалов возрастает нелинейно и описывается кривой с насыщением. В случае образцов с наночастицами из формиата железа (рис. 4а) модуль упругости E' увеличивается на 85–185% при частоте 100 Гц относительно значения E' , измеренного при частоте 1 Гц – от 133 до 265 МПа, в зависимости от концентрации частиц в матрице. В то время как для продукта на основе пентакарбонила железа (рис. 4б) также наблюдается нелинейное увеличение E' на 100–400% при частоте 100 Гц относительно значения E' , измеренного при частоте 1 Гц – от 357 до 1189 МПа, в зависимости от концентрации частиц в матрице.

При изменении частоты нагрузки для неполнонаполненного ПЭ модуль упругости E' изменяется в более узком диапазоне (от 9.8 до 18.4 МПа). Следует обратить внимание на резкое увеличение модуля упругости, наблюдаемое в диапазоне частот от 1 до 10 Гц. С увеличением ω рост E' замедляет-

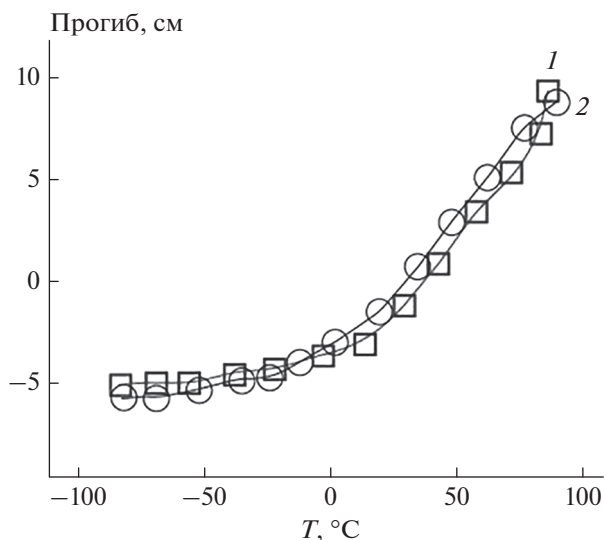


Рис. 6. Температурная зависимость величины прогиба образца полиэтилена высокого давления, содержащего 5 мас.% наночастиц, синтезированных из пентакарбонила железа, при охлаждении от 100 до -70°C (1) и нагревании от -70 до 100°C (2).

ся. Такое поведение модуля упругости в зависимости от частоты характерно для всех исследованных композиций. Также следует отметить, что рост E' происходит с одинаковой скоростью для обоих материалов.

Таблица 1. Зависимость температуры начала термораспада композиции ПЭВД + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ от содержания модификатора

Содержание $\text{Fe}(\text{CO})_5$, мас.%	T , $^{\circ}\text{C}$
0.0	320
0.5	335
1.0	355
5.0	385
10.0	395
15.0	400
20.0	410
30.0	415

Таблица 2. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) композитов от содержания наночастиц $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Концентрация $\text{Fe}(\text{CO})_5$, мас.%	Нагрузка, кг	ПТР, г/10 мин
0	2.16	6.120
5	2.16	0.510
20	2.16	0.049

Сравнение зависимостей E' от концентрации C_{Fe} железосодержащих наночастиц в композите (см. рис. 5) показало, что модули упругости матриц, наполненных частицами на основе пентакарбонила железа, в среднем на порядок превосходят модули упругости матриц, содержащих частицы на основе формиата железа. В обоих случаях изменение модуля упругости E' с увеличением концентрации описывается кривой с максимумом. Максимум наблюдается при $C_{\text{Fe}} = 10\text{--}15\%$ как для наночастиц на основе формиата железа, так и для продукта пентакарбонила железа. При концентрации до $\sim 10\text{--}15$ мас.% наблюдается увеличение E' на $110\text{--}170\%$ относительно немодифицированной матрицы [21]. При введении более 15% частиц происходит снижение модуля упругости на $20\text{--}50\%$ относительно максимума. При этом значение E' на $90\text{--}20\%$ выше, чем у ненаполненного полиэтилена. Более высокие значения модуля упругости для материала ПЭВД + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ можно связать с тем, что в процессе синтеза, вероятно, происходит формирование прямых связей металл–полимер с образованием карбида железа [22]. Таким образом, можно предположить, что микроструктура такого материала будет более “жесткая”, что в конечном итоге приводит к увеличению модуля упругости.

В табл. 1 показано, как изменяется температура разложения материалов на основе ПЭВД, модифицированных наночастицами, полученными из пентакарбонила железа. Видно, что термостойкость композитов увеличивается при введении железосодержащих наночастиц. Уже при введении 0.5 мас.% модификатора температура начала разложения увеличивается на 15°C , а при добавлении 30 мас.% наночастиц — на 95°C . Вероятно, как уже отмечалось выше, увеличение температуры разложения можно связать с образованием химических связей на границе раздела полимер–наночастица.

В табл. 2 представлены результаты определения показателя текучести расплава (ПТР), полученные для полиэтилена высокого давления, модифицированного наночастицами, полученными из $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Введение наночастиц в ПЭВД существенно затрудняет течение полимера. Например, введение 5 мас.% наночастиц изменяет массу композиции, вытекшей из капилляра, на порядок, а при введении 20 мас.% — на два порядка. Снижение ПТР можно связать как с увеличением наполнения ПЭВД наночастицами, так и с образованием химической связи на границе раздела полимер–частица.

На рис. 6 показано, как изменяется прогиб образца ПЭВД + 5 мас.% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при охлаждении и последующем нагреве. После окончания температурного цикла форма образца приняла исходный вид. Можно предположить, что механиче-

Таблица 3. Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов железосодержащими композициями

Материал	Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов, %		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
Немодифицированный полимер	39	46	41
Композиционный материал с концентрацией наночастиц, равной 0.1 мас.%	64	97	87

ские свойства изученных образцов полиэтилена с наполнителем из железосодержащих наночастиц должны быть устойчивыми в температурном диапазоне от -40 до $+50^{\circ}\text{C}$.

В табл. 3 дано сравнение ингибирующих свойств образцов из немодифицированного полиэтилена высокого давления и ПЭВД, наполненного наночастицами, полученными из пентакарбонила железа (0.1 мас.%). Немодифицированная матрица ингибирует жизнедеятельность организмов на $\approx 46\%$, что является низким результатом. Введение 0.1 мас.% наночастиц увеличивает показатели в 1.5–2 раза [23]. Так, частицы, полученные из пентакарбонила железа ингибируют на 64% *Escherichia coli* (наименьший показатель), на 87% *Candida albicans* и на 97% *Staphylococcus aureus* — самый высокий показатель из проведенных испытаний. Таким образом, наблюдается очевидное различие во взаимодействии частиц с грамотрицательными и грамположительными бактериями в пользу последних.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные материалы на основе полиэтилена высокого давления, модифицированного железосодержащими наночастицами. Установлено, что характерный средний размер наночастиц при использовании пентакарбонила железа не превышал (5.3 ± 0.7) нм, а при использовании формиата железа — (11.5 ± 0.5) нм.

Магнитное поведение композиций зависит от состава частиц, который определяется природой используемого исходного соединения. При использовании в качестве исходного соединения формиата железа магнитное поведение частиц характерно для суперпарамагнетиков, а в случае использования пентакарбонила железа — слабых ферромагнетиков.

При добавлении наночастиц железа модуль упругости исходного полиэтилена увеличивается на 1–2 порядка. Образцы, полученные на основе наночастиц пентакарбонила железа и полиэтилена, показывают лучший результат, чем образцы на основе наночастиц формиата железа и полиэтилена. Максимальное увеличение модуля E' при введении 10–15% наночастиц в полимерную матрицу наблюдается для обоих наполнителей.

Введение металлсодержащих наночастиц в полимерные матрицы приводит к существенному увеличению температуры термического разложения: от 15 до 95°C в зависимости от концентрации. Металл-полимерные композиции обладают высокими антимикробным действием относительно грамположительных и грамотрицательных бактерий и патогенных микроскопических грибов.

Работа выполнена по теме госзадания ФИЦ ХФ РАН (регистрационный номер 122040400099-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barile C., Casavola C., De Cillis F. // Composites Part B. 2019. V. 162. P. 122; <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.101>
2. Rajak D.K., Pagar D.D., Kumar R., Pruncu C.I. // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. № 6. P. 6354; <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.068>
3. Шмакова Н.С. Дис. ... канд. тех. наук. М.: МГУПП, 2021.
4. Brito S. da C., Bresolin J.D., Sivieri K., Ferreira M.D. // Food Sci. Technol. Intern. 2020. V. 26. № 4. P. 353; <https://doi.org/10.1177/1082013219894202>
5. Tamayo L., Palza H., Bejarano J., Zapata P.A. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles / Eds. Pielichowski K., Majka T.M. Netherlands: Elsevier, 2019. P. 249; ISBN 978-0-12-814064-2
6. Janczak K., Kosmalka D., Kaczor D. et al. // Mater. 2021. V. 14. № 15. P. 4228; <https://doi.org/10.3390/ma14154228>
7. Bastarrachea L.J., McLandsborough L.A., Peleg M., Goddard J.M. // J. Food Sci. 2014. V. 79. № 5. P. E887; <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12455>
8. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060157>
9. Fionov A.S., Yurkov G.Y., Kolesov V.V. et al. // J. Commun. Technol. Electron. 2012. V. 57. № 5. P. 543; <https://doi.org/10.1134/S1064226912040079>
10. Gubin S.P., Yurkov G. Yu., Kosobudsky I.D. // Intern. J. Mater. Product. Technol. 2005. V. 23. № 1–2. P. 2; <https://doi.org/10.1504/IJMPT.2005.006587>
11. Gubin S.P., Spichkin Y.I., Yurkov G. Yu., Tishin A.M. // Rus. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № Suppl.
12. Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Кокшаров Ю.А., Колесов В.В., Губин С.П. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 8. С. 936.

13. *van de Lagemaat M., Grotenhuis A., van de Belt-Gritter B. et al.* // *Acta Biomater.* 2017. V. 59. P. 139; <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.06.042>
14. *Erem A.D., Ozcan G., Skrifvars M., Cakmak M.* // *Fibers Polym.* 2013. V. 14. 9. P. 1415; <https://doi.org/10.1007/s12221-013-1415-6>
15. *Lee S.B., Koepsel R.R., Morley S.W. et al.* // *Biomacromolecules.* 2004. V. 5. № 3. P. 877; <https://doi.org/10.1021/bm034352k>
16. *Gee S.H., Hong Y.K., Erickson D.W., Park M.H., Sur J.C.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 10. P. 7560; <https://doi.org/10.1063/1.1540177>
17. *Zboril R., Mashlan M., Petridis D.* // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 3. P. 969; <https://doi.org/10.1021/cm0111074>
18. *Ляхтина Е.В., Пшеничников А.Ф.* // *Вестн. Пермского ун-та.* 2004. № 1. С. 84.
19. *Ishizaki T., Yatsugi K., Akedo K.* // *Nanomaterials.* 2016. V. 6. № 9. P. 172; <https://doi.org/10.3390/nano6090172>
20. *Issa B., Obaidat I.M., Albiss B.A., Haik Y.* // *Intern. J. Mol. Sci.* 2013. V. 14. № 11. P. 21266; <https://doi.org/10.3390/ijms141121266>
21. *Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>
22. *Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г., Прут Э.В.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 5. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050106>
23. *Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 6. С. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>