———— КОМПОЗИТЫ ————

УДК 541.64:542.98

# КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ И СЛОИСТЫХ СТРУКТУР

# © 2023 г. А. В. Агафонов<sup>*a*</sup>, В. А. Титов<sup>*a*</sup>, А. В. Евдокимова<sup>*a*</sup>, В. Д. Шибаева<sup>*a*</sup>, А. С. Краев<sup>*a*</sup>, Н. А. Сироткин<sup>*a*</sup>, А. В. Хлюстова<sup>*a*,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук 153045 Иваново, ул. Академическая, 1, Россия \*e-mail: kav@isc-ras.ru

> Поступила в редакцию 18.08.2023 г. После доработки 09.11.2023 г. Принята к публикации 17.11.2023 г.

В работе представлены результаты механических и электрических испытаний композитных материалов на основе биоразлагаемых полимеров (поливиниловый спирт, полиакриламид, крахмал) и синтетических слоистых двойных гидроксидов (Ni–Al, Zn–Al) полученных двухстадийным (химическим) и одностадийным (плазмохимическим) методами. Одностадийный способ получения композитов заключается в формировании структур наполнителя в процессе горения низкотемпературной плазмы в объеме водного раствора полимера. В качестве прекурсоров использованы материалы электродов. Вне зависимости от метода получения формируются 2D гексагональные структуры, которые встраиваются в полимерную матрицу. Об этом свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии, показывающие сдвиги основных характеристических полос и появление новых. Установлено, что слоистые наполнители могут быть как пластификаторами, так и упрочняющими агентами. Обнаружено влияние вязкости полимерной матрицы на механические характеристики композитов. Внедрение наполнителей меняет шероховатость поверхности, что приводит к увеличению гидрофобности композитов. Установлено, что вольт-амперные кривые композитов имеют нелинейный характер, что позволяет рассматривать такие композиты как гибкие аналоги нелинейных компонентов электроники.

**DOI:** 10.31857/S2308113923600016, **EDN:** CRKORV

#### введение

Композиты на основе полимерной матрицы и неорганических наполнителей являются мультифункциональными материалами, свойства которых можно менять в зависимости от поставленных прикладных задач [1]. В настоящее время проводятся исследования по возможности применения таких композитов в качестве компонентов электроники, где полимер выступает в роли подложки [2-6]. В качестве матрицы часто используются либо проводящие полимеры (полидиметилметилсилоксан, поли-3,4-этилендиокситиофен), либо биоразлагаемые полимеры (поливиниловый спирт (ПВС), крахмал, целлюлоза, хитозан и другие). Композиты на основе биоразлагаемых полимеров имеют низкую стоимость и не требуют специальной утилизации, как например, аккумуляторы или пластик.

В работе наполнителями служили оксиды металлов/неметаллов. Слоистые структуры, а именно, слоистые двойные гидроксиды (СДГ), рассматриваются в качестве подходящего материала наполнителя полимерной матрицы из-за высокого соотношения поверхности к объему [7]. Вследствие хорошего диспергирования в полимерной матрице присутствие слоистых частиц может приводить к улучшению механических и термических характеристик полимера. Несмотря на это, анализ опубликованных данных показал, что в зависимости от природы слоистых структур, природы полимера и метода приготовления композитов положительный эффект внедрения может сказываться либо на механических, либо на термических свойствах получаемых композитов [8-15]. Следует отметить, что концентрация и вязкость полимерных матриц также вносят вклад в характеристики композитов. Например, внедрение Mg-Al СДГ (2-8%) в матрицу низкомолекулярного ПВС (ПВС<sub>н</sub>) ухудшает его термические и механические свойства [16], но упрочняет материалы на основе высокомолекулярного ПВС (**ПВС**<sub>в</sub>) [17] и полиакриламида (**ПАА**) [18]. Кроме того, использование структур Mg-Al в качестве наполнителя в 10%-ном растворе низкомолекулярного ПВС приводит к увеличению механической прочности [19], а в растворе 7.5% ПВС<sub>н</sub> регистрировали обратный эффект [19]. Применение слоистых структур на основе Ni–Al. Zn–Al. Ni–Fe. Zn–Fe (содержание 0.3%) улучшает термические, но ухудшает механические характеристики композитов [20]. Исследования механических свойств композитов на основе крахмала и слоистых структур (гекторит) показали, что при концентрации наполнителя до 20% изменение механических свойств незначительно. Существенное повышение механической прочности регистрировалось при содержании наполнителя выше 30% [21, 22]. Следовательно, не только состав слоистых структур, но и природа, вязкость и концентрация полимерной матрицы влияют на характеристики композитных материалов.

Вследствие пакетной слоистой структуры СДГ рассматриваются в качестве резистивных переключателей [23]. Ранее было установлено, что композиты на основе ПВС и различных наполнителей (ионы металлов, металлические оксиды, слоистые структуры) обладают нелинейными вольт-амперными характеристиками, что является особенностью варисторов (элемент, защищающий прибор от переходных перенапряжений) [24–28]. Композиты на основе крахмала исследуются для разработки компонентов гибкой электроники или альтернативных электроактивных полимеров, применяемых в биосенсорике [29, 30]. Полиакриламид служит компонентом гидрогелей для разработок биомедицинского назначения [31, 32].

Создание композитных материалов в большинстве случаев — многостадийный процесс. Обычно присутствует стадия синтеза наполнителя, приготовление полимера и смешение полимера и наполнителя. Использование низкотемпературной плазмы в контакте с жидкостью позволяет создавать композиты в одну стадию [28, 33]. Состав наполнителя можно варьировать материалами электродов и их полярностью, а его содержание — параметрами плазмы (ток разряда и длительность воздействия). Ранее было установлено, что при использовании двух одинаковых материалов электродов формируются только оксидные структуры [34], а в случае разных материалов с близкими температурами плавления образуются либо слоистые двойные гидроксиды [35] либо структуры на основе двойных оксидов [36]. В данной работе мы сравниваем характеристики композитов, полученных с использованием низкотемпературной плазмы и химическим методом.

Цель настоящей работы — исследование механических, термических, электрических свойств композитов на основе биоразлагаемых полимеров поливинилового спирта (с высокой и низкой молекулярной массой), водорастворимого амилодекстрина (крахмала) и полиакриламида и слоистых структур на примере синтетических слоистых двойных гидроксидов (Ni–Al и Zn–Al) в качестве наполнителей. Слоистые структуры синтезировали химическим и плазмохимическим методами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали водорастворимые полиакриламид (катионный,  $M_w \sim 15 \times 10^6$ ) производства компании "Carl Roth GmbH" (Германия), поливиниловый спирт ( $M_w = 2 \times 10^5$  (низкомолекулярный),  $M_w = 14.5 \times 10^5$  (высокомолекулярный)) и амилодекстрин (крахмал) производства Общества с ограниченной ответственностью "АгатМед" в качестве полимерных матриц.

Композиты готовили двумя способами. Одностадийным методом с помощью подводной импульсной плазмы и двустадийным методом.



В одностадийном методе в процессе растворения полимера в объем суспензии помещали два металлических электрода на расстоянии друг от друга 2 мм. К электродам прикладывалось напряжение от источника постоянного тока для инициирования разряда (схема 1). Ток составлял 0.25 А, напряжение 800–900 В, время эксперимента – 5 мин. Подробнее процесс синтеза полимерных композитов изложен в работах [28, 33]. Частицы наполнителя, полученные после плазменного синтеза, обозначены как Zn–Al(п) и Ni–Al(п). Двустадийный способ заключался в приготовлении растворов полимеров и слоистых структур по отдельности с дальнейшим их смешением (схема 2). Методика синтеза слоистых структур Ni–Al методом соосаждения была описана ранее [37]. Структуры Zn–Al синтезировали по аналогичной методике. Частицы наполнителя, полученные химическим способом, обозначены Zn–Al(x) и Ni–Al(x). Золи, содержащие Zn–Al и Ni–Al, добавляли к 1%-ным растворам полимеров.

том 65 № 5 2023

Концентрация наполнителя в полимерах составляла 3%. Композитные растворы заливали в чашки Петри и высушивали до постоянной массы при  $T = 40^{\circ}$ С. Полноту удаления воды контролировали по постоянству массы чашек Петри с пленками. Толщина пленок составляла 0.13–0.01 мм для крахмала, 0.07–0.01 мм для ПАА, 0.08–0.01 мм для ПВС<sub>н</sub> и ПВС<sub>в</sub>.

Размер частиц слоистых структур определяли в жидкой фазе непосредственно после синтеза методом динамического рассеяния света (анализатор размера частиц и дзета-потенциала "Zetasizer Nano"). Морфологию частиц наполнителя исследовали с использованием просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM 2100, JEOL). Поверхность синтезированных слоистых структур изучали с помощью анализатора "NOVAtouch NT LX". Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера и Баррета–Джойнера–Халенды.

Пленки композитов характеризовали рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра "D2 PHASER" ("Brucker", Германия, СиК<sub>α</sub>-излучение) в диапазоне 5°-60°. Для определения термических свойств композитов использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (дифференциальный сканирующий калориметр "DSC 204 F1 Phoenix", "Netzsch", скорость нагревания 1 град/мин) и термогравиметрический анализ (термомикровесы "TG 209 F1 Iris"). Структурные изменения полимерных матриц при введении наполнителя регистрировали при помощи ИК-спектроскопии в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> (спектрометр "VERTEX v80 Brucker", разрешение 2 см<sup>-1</sup>). Электрические характеристики композитных материалов исследовали путем регистрации вольт-амперных характеристик с использованием потенциостата/гальваностата P-20X. Образцы, размером 2 × 2 см помещали между двумя плоскими медными электродами (площадь поверхности 1 см<sup>2</sup>). Механические испытания проводили при одноосном растяжении (разрывная машина "Criterion 42", скорость деформации 20 мм/мин, образцы – пленки размером 10 × 55 мм). Морфологию поверхности композитных пленок исследовали при помощи атомно-силовой микроскопии (микроскоп на атомных силах "Solver P47-PRO", режим контактной моды, разрешение 3 мкм и площадь сканирующей поверхности 30 × 30 мкм). Гидрофильность/гидрофобность полученных композитов определяли по стандартной методике краевых углов смачиваемости.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа размера частиц непосредственно после синтеза (в жидкой фазе) методом динамического рассеяния света показали, что структуры Zn–Al имеют меньший размер вне за-

Таблица 1. Структурные и поверхностные характеристики слоистых структур

Напол- нитель	Размер Ферета, нм	c/a	<i>r</i> <sub>гидр</sub> , нм
Zn–Al(x)	300-700	7.50	60-80
Ni–Al(x)	150-220	7.46	135-140
$Zn-Al(\pi)$	700-1000	8.10	75-90
Ni–Al(π)	100-180	7.55	150-160

висимости от метода получения (табл. 1). Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что во всех случаях формируются гексагональные пластинчатые (2D) структуры (рис. 1, табл. 1). Это указывает на то, что предложенные методы синтеза позволяют получить слоистые наполнители без дополнительных операций эксфолиации. Оценки размеров частиц из данных просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что наименьший размер имеют структуры Ni-Al (табл. 1). Значения совпадают с данными динамического рассеяния света. Различия в значениях размеров частиц структур Zn-Al, полученных двумя методами (динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии), возможно, обусловлены большей склонностью таких структур к агрегированию при сушке.

Значения осевого соотношения структур наполнителей (c/a) показали, что при химическом способе получения слоистых структур происходит сжатие элементарной ячейки в направлении оси c (табл. 1). Это может быть связано с разным содержанием воды, природой и ориентацией межслоевого аниона, а также силой электростатического взаимодействия межслоевого аниона и положительно заряженными слоями.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, кроме пиков, относящихся к полимерной матрице, присутствуют рефлексы слоистых структур (плоскость 003). Положение данного рефлекса определяется природой и ориентацией межслойного аниона [38]. При сравнении с ранее опубликованными результатами было установлено, что при внедрении слоистых структур в полимерную матрицу происходит сдвиг рефлексов, относящихся к плоскости (003) в малоугловую область, что указывает на увеличение параметра кристаллической решетки в направлении оси с (табл. 2). Эффект изменения межплоскостных расстояний при внедрении слоистых структур в полимерные матрицы подробно обсуждался в обзорной работе [39].

Изменения в структурах полимеров при внедрении наполнителей регистрировали ИК-спектроскопией (рис. 2). Во всех композитах регистрировалось смещение основных характеристических полос полимеров и появление новых



Рис. 1. Микрофотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Наполнитель Zn-Al(x) (a), Ni-Al(x) (б), Zn-Al(п) (в) и Ni-Al(п) (г).

полос в области 600–400 см<sup>-1</sup>, относящихся к различным колебаниям связей Ме–О (Дополнительные материалы, табл. Д1–Д3).

Данные термического анализа показали, что в диапазоне 20–250°С изменения массы у всех композитов составляет 7–11%, что обусловлено поте-

**Таблица 2.** Межплоскостное расстояние  $d_{003}$  слоистых структур наполнителей в композитах на основе полимеров

Полимер	Значения <i>d</i> <sub>003</sub> , Å					
nommep	Zn–Al(x)	Ni–Al(x)	$Zn-Al(\pi)$	Ni–Al(π)		
Без полимера	8.20	7.66	8.80	7.75		
ПАА	8.56	7.90	8.95	8.00		
ПВС <sub>в</sub>	8.81	8.58	9.00	8.68		
ПВС <sub>н</sub>	8.96	8.20	9.03	8.96		
Крахмал	8.25	7.81	8.83	8.25		

рей воды (Дополнительные материалы, рис. Д1). Это свидетельствует о малом содержании  $H_2O$  в получаемых композитах. По данным ДСК были определены температуры стеклования  $T_c$  (табл. 3). Повышение значений  $T_c$  в случае композитов с Ni–Al обусловлено хорошим межфазным взаимодействием между листами СДГ и полимерными це-пями, что вызывает ограничение подвижности полимера [40]. Значительное снижение температуры стеклования в композитах с Zn–Al-наполнителем обусловлено эффектом пластификации.

Результаты механических испытаний приведены на рис. 3 и в табл. 4. Из представленных данных можно заключить, что введение наполнителя в ПАА снижает прочность композитов (рис. 3а). При введении химически синтезированных наполнителей в ПВС<sub>в</sub> регистрируется снижение прочности композитов, сопровождаемое увеличением эластичности (рис. 3б). В композитах на

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 65 № 5 2023



**Рис. 2.** ИК-спектры композитов на основе ПАА (а), ПВС<sub>в</sub> (б), ПВС<sub>н</sub> (в), крахмала (г) без наполнителя (*1*) и с наполнителем Zn–Al(x) (2), Ni–Al(x) (3), Zn–Al(п) (4) и Ni–Al(п) (5).

основе ПВС<sub>н</sub> и химически полученных наполнителей образцы характеризуются высокой эластичностью (рис. 3в, образцы 2 и 3), а образцы 4 и 5 демонстрируют высокую механическую прочность. Усиление механических характеристик

Таблица 3. Температура стеклования полученных композитов

Цаналинтали	Температура стеклования ,°С					
паполнитель	ПАА	ПВС <sub>в</sub>	ПВС <sub>н</sub>	крахмал		
Без наполнителя	80	75	55	110		
Zn-Al(x)	81	42	41	48		
Ni–Al(x)	83	115	112	109		
$Zn-Al(\pi)$	74	45	47	49		
$Ni-Al(\pi)$	84	135	108	109		

может быть следствием двух факторов. С одной стороны, упрочнение композита происходит за счет сильного химического связывания гидроксильных групп ПВС<sub>н</sub> и слоистых структур за счет межфазной алгезии с анионами. Другим фактором может быть встраивание молекул полимера в межслойное пространство. Этот фактор подтверждается возрастанием параметра кристаллической решетки в направлении оси с (табл. 2). Увеличение эластичности может быть следствием формирования овальных микропор вблизи пластинчатых частиц наполнителя, которые удлиняются по мере растяжения композита [41]. С другой стороны, встраивание молекулы полимера в межслойное пространство способствует вытеснению межслойных анионов и молекул воды, которые могут играть роль пластификаторов. В экспериментах с композитами на основе крахмала

![](_page_5_Figure_1.jpeg)

**Рис. 3.** Деформационные кривые растяжения образцов композитов на основе ПАА (а), ПВС<sub>в</sub> (б), ПВС<sub>н</sub> (в) и крахмала (г) без наполнителя (*I*) и с наполнителем Zn–Al(x) (2), Ni–Al(x) (3), Zn–Al(п) (4) и Ni–Al(п) (5).

только добавка Zn—Al(п) приводит к существенному снижению прочности и увеличению эластичности. Это может быть следствием разных механизмов агрегации наполнителя в полимере. В процессе сушки происходят процессы агрегации слоистых структур наполнителей. В то же время частицы с меньшим размером формируют линейные пространственные структуры, а круп-

Таблица 4. Модуль упругости композитных структур

Наполнители	Модуль упругости, ГПа					
Паполнитель	ПАА	ПВС <sub>в</sub>	ПВС <sub>н</sub>	крахмал		
Без наполнителя	9.92	2.81	3.96	2.19		
Zn-Al(x)	2.5	1.34	0.64	1.5		
Ni–Al(x)	2.3	0.29	0.69	4.69		
$Zn-Al(\pi)$	2.15	3.47	2.06	0.76		
Ni–Al(π)	0.91	1.17	3.68	2.11		

ные частицы могут образовывать фрактальный каркас [42], что сказывается на рельефе поверхности пленок (табл. 5; Дополнительные материалы, рис. Д2).

Вольт-амперные характеристики полученных композитов имеют нелинейный характер, при котором сопротивление зависит от направления тока (рис. 4). При этом ток меняется на два порядка, что характерно для варисторов [43]. Следует отметить, что ПВС, и крахмал без наполнителей не обладают проводимостью (рис. 46 и 4г), в то время как исходные ПАА и ПВС<sub>н</sub> также демонстрируют нелинейные зависимости вольт-амперных характеристик. В экспериментах с композитом Ni-Al(п)/крахмал ток в обратной ветви кривой достигает 4 мА, что в 30 раз превышает значение максимального тока в прямой ветви. Такое различие значений прямой и обратной ветвей вольт-амперных характеристик свойственно обратным диодам [43]. Отличия кривых для раз-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 65 № 5 2023

Наполнитель	$W_{ m A}$ , мДж/м $^2$			<i>R</i> <sub>a</sub> , нм				
	ПАА	ПВС <sub>в</sub>	ПВС <sub>н</sub>	крахмал	ПАА	ПВС <sub>в</sub>	ПВС <sub>н</sub>	крахмал
Исходный	137.29	139.73	143.7	135.16	13.2	11.77	9.0	14.13
Zn-Al(x)	72.8	106.66	142.28	126.75	80.49	24.85	12.9	23.11
Ni-Al(x)	122.6	134.68	142.34	138.2	20.18	13.77	11.3	21.6
$Zn-Al(\pi)$	78.96	95.47	100.39	131.24	74.15	39.07	25.8	17.7
Ni–Al( $\pi$ )	124.05	92.57	116.48	137.52	19.8	43.74	23.4	15.74

Таблица 5. Поверхностная энергия  $W_A$  и среднеквадратичная шероховатость поверхности  $R_a$  композитов

ных образцов с одинаковой полимерной матрицей может быть также связано с различием в процессах агрегации наполнителя.

Все используемые в экспериментах полимеры являются водорастворимыми, а пленки без наполнителей — гидрофильными. Изменение свойств поверхностей композитных пленок определяли по краевым углам смачивания (свободная поверхностная энергия) (табл. 5). Внедрение наполнителей придает пленкам гидрофобные свойства. В случае композитов на основе ПАА внедрение слоистых структур существенно снижает поверхностную энергию пленок. Эффект ярко выражен в случае структур Zn–Al. Снижение поверхностной энергии (придание гидрофобности) может происходить за счет увеличения шероховатости поверхности (табл. 5; Дополнительные материалы, рис. Д2). Гидрофильность композитов на основе крахмала мало меняется при внедрении наполнителей. Эти результаты ожидаемы, поскольку гидрофобные поверхности таких композитов получаются в результате добавок гидрофобных органических агентов или графена [44, 45].

![](_page_6_Figure_6.jpeg)

**Рис. 4.** Вольт-амперные кривые композитов на основе ПАА (а),  $\Pi BC_{B}(6)$ ,  $\Pi BC_{H}(B)$ , крахмала (г) без наполнителя (*1*) и с наполнителем Zn–Al(x) (2), Ni–Al(x) (3), Zn–Al(п) (4) и Ni–Al(п) (5).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние метода синтеза слоистых двойных гидроксидов отражается в различиях осевого соотношения параметров решетки частии: при химическом методе элементарная ячейка сжата в направлении оси с. Внедрение слоистых структур в полимерную матрицу приводит к встраиванию молекул полимера в межслойное пространство, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и механических испытаний. Это позволяет рассматривать слоистые двойные гидроксиды Ni-Al и Zn-Al в качестве "контейнеров" по доставке лекарственных средств. Анализ электрических характеристик дает возможность считать композиты на основе биополимеров и слоистых структур перспективными элементами гибкой электроники.

Исследования проведены на приборах Центра коллективного пользования Института химии растворов Российской академии наук.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект 0092-2019-0003).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Luo X., Zhu L., Wang Y.C., Li J., Nie J., Wang Z.L. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. Art. 2104928.
- 2. Гасанли Ш.М., Самедова У.Ф. // Журн. техн. физики. 2013. Т. 83. № 10. С. 132.
- 3. Степашкина А.С., Алешин А.Н., Рымкевич П.П. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 14. С. 814.
- 4. Shin S.H., Kwon Y.H., Lee M.H., Jung J.Y., Seol J.H., Nah J. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 3. P. 1314.
- 5. Guan N., Dai X., Babichev A.V., Julien F.H., Tchernycheva M. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 12. P. 7904.
- 6. *Кахраманов Н.Т.О., Косева Н.С. //* Перспективные материалы. 2019. Т. 3. С. 47.
- Zhou Y., Liu F., Wang H. // Polym. Compos. 2017. V. 38. № 4. P. 803.
- 8. Botan R., Pinheiro I.F., Ferreira F.V., Lona L.M.F. // Mater. Res. Express, 2018. V. 5. P. 6500.
- 9. Zhang Z., Qin J., Zhang W., Pan Y.-T., Wang D.-Y., Yang R. // Chem. Eng. J. 2020. V. 381. P. 122777.
- Quispe-Dominguez R., Naseem S., Leuteritz A., Kuehnert I. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 658.
- Singh M., Somvanshi D., Singh R.K., Mahanta A.K., Maiti P., Misra N., Paik P. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 27. P. 48894.
- Ruiz C.V., López-González M., Giraldo O. // Polym. Test. 2021. V. 94. P. 107057.
- Dinari M., Nabiyan A. // Polym. Compos. 2017. V. 38. P. E128.
- 14. Du M., Ye W., Lv W., Fu H., Zheng Q. // Eur. Polym. J. 2014. V. 61. P. 300.
- 15. Mochane M.J., Magagula S.I., Sefadi J.S., Sadiku E.R., Mokhena T.C. // Crystals. 2020. V. 10. № 7. P. 612.
- Ramaraj B., Nayak S.K., Yoon K.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 116. P. 1671.
- *Zhou K., Gui Z., Hu Y.* // Polym. Adv. Technol. 2017. V. 28. № 3. P. 386.

- Hu Z., Chen G. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 34. P. 5950.
- Ma Z., Meng D., Zhang Z., Wang Y. // Thermochim. Acta. 2022. V. 707. Art. 179118.
- Zhao C.X., Liu Y., Wang D.Y., Wang D.L., Wang Y.Z. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1323.
- De Carvalho A.J.F., Curvelo A.A.S., Agnelli J.A.M. // Carbohydr. Polym. 2001. V. 45. № 2. P. 189.
- 22. Sierakowski M.R., Souza G.P., Wypych F. // Carbohydr. Polym. 2003. V. 52. P. 101.
- 23. Yang F., Kadhim M.S., Babiker M., Elshekh H., Hou W., Huang G., Zhang Y., Zhao Y., Sun B. // Mater. Today Commun. 2019. V. 20. Art. 100573.
- Ali H.E., Khairy Y., Algarni H., Elsaeedy H.I., Alshehri A.M., Yahia I.S. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. Art. 20424.
- 25. Elsaeedy H.I., Ali H.E., Algarni H., Yahia I. S. // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. P. 79.
- Bidadi H., Olad A., Parhizkar M., Aref S.M., Ghafouri M. // Vacuum. 2013. V. 87. P. 50.
- Das A.K., Dutta B., Sinha S., Mukherjee A., Basu S., Meikap A.K. // AIP Conf. Proceed. 2016. V. 1731. Art. 110036.
- 28. *Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Agafonov A., Titov V. //* Polym. Compos. 2022. V. 43. № 6. P. 4029.
- Ma X., Yu J., Wang N. // Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. № 1. P. 268.
- Wang S., Zhang P., Li Y., Li J., Li X., Yang J., Ji M., Li F., Zhang C. // Carbohydr. Polym. 2023. V. 307. Art. 120627.
- Blyakhman F.A., Safronov A.P., Zubarev A.Y., Shklyar T.F., Makeyev O.G., Makarova E.B., Melekhin V.V., Laranaga A., Kurlyandskaya G.V. // Res. Phys. 2017. V. 7. P. 3624.
- Ohm Y., Pan C., Ford M.J., Huang X., Liao J., Majidi C. // Nature Electronics. 2021. V. 4. № 3. P. 185.
- 33. *Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Agafonov A., Titov V.* // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 40. Art. 51174.
- 34. Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlyustova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 253.
- 35. Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlyustova A.V. // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 11. P. 1137.
- Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V., Agafonov A. // J. Alloys Compnds. 2021. V. 858. Art. 157664.
- Agafonov A.V., Shibaeva V.D., Kraev A.S., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlyustova A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 1. P. 1.
- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catal. Today. 1991.
   V. 11. № 2. P. 173.
- 39. *Leroux F., Besse J.P.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 10. P. 3507.
- 40. Jiang S.D., Tang G., Bai Z.M., Wang Y.Y., Hu Y., Song L. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 7. P. 3253.
- 41. *Козлов Г.В.* // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. № 1. С. 35.
- 42. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. // Физ. мезомеханика. 2012. Т. 15. № 6. С. 21.
- 43. Валиев Х.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. М.: Энергоатомиздат, 1983.
- 44. Wang X., Huang L., Zhang C., Deng Y., Xie P., Liu L., Cheng J. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 240. Art. 116292.
- 45. *Gürler N., Torğut G. //* Polym. Compos. 2021. V. 42. 1. P. 173.