

УДК 541.13 + 541.183

Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы

Л. А. Земскова, И. В. Шевелёва

ЛАРИСА АЛЕКСЕЕВНА ЗЕМСКОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории сорбционных процессов Института химии Дальневосточного отделения РАН. Область научных интересов: концентрирование микрокомпонентов из природных вод и промышленных растворов.

ИРИНА ВАДИМОВНА ШЕВЕЛЁВА — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории сорбционных процессов Института химии Дальневосточного отделения РАН. Область научных интересов: электрохимия углеродных материалов, электросорбция органических веществ.

690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН, тел. (4232)31-33-08, E-mail Chem@online.ru

Углеродные волокнистые материалы применяются в самых различных областях хозяйственной деятельности — от производства спортивных товаров до использования в космической технике. Эти материалы создавались как конструкционные для авиакосмической техники и автомобильной промышленности [1—3]. Позднее спектр областей их применения существенно расширился. В настоящее время углеродные волокнистые материалы весьма эффективно используются в медицине [4], в технической электрохимии для изготовления накопителей энергии и сверхвысокоемких конденсаторов [5], в гидрометаллургии благородных, редких и цветных металлов, для удаления (извлечения) металлов из сточных вод [6, 7], в качестве электродных и сорбционных материалов.

Углеродным волокнистым материалам присущи такие уникальные свойства, как развитая активная поверхность, обеспечивающая сочетание фильтрующих и сорбционных свойств с высокими кинетическими характеристиками, развитая и регулируемая в широких пределах пористость, хорошая электрическая проводимость, термическая и радиационная стойкость [2, 3]. Благодаря указанным свойствам эти материалы могут служить универсальной матрицей, удовлетворяющей требованиям к получаемым на ее основе сорбционным материалам (по проницаемости, механической устойчивости, достаточной для обеспечения удовлетворительных гидродинамических характеристик при эксплуатации, например, в сорбционных колоннах, по устойчивости при изменении рН и ионной силы и др.). В принципе, путем модификации из такой матрицы можно получать любые сорбенты для различных видов адсорбционной хроматографии (ионообменные, аффинные, гидрофобные, тонкослойные неорганические сорбенты и т.п.) [8].

Перспективным направлением в области создания сорбентов является модифицирование углеродных материалов для повышения их сорбционной емкости по отношению к извлекаемым компонентам (металлы, пары ртути, фтор, аммиак, биологические объекты и др.). Данная задача решается путем целенаправленного воздействия на поверхностные свойства углеродных материалов для формирования различных сорбционных центров и изменения объемных свойств материа-

лов с целью регулирования соотношения транспортных и сорбирующих пор.

Углеродные волокнистые материалы привлекают возможностью их использования непосредственно как в адсорбционных процессах в качестве сорбентов [9—16], так и в электрохимических [6, 17—23] и электросорбционных процессах [12, 24—30] в качестве электродных материалов. Извлекаемые компоненты могут выделяться в виде металлов, оксидов, а также концентрироваться в виде малорастворимых солей и других соединений [31].

В настоящее время доступны углеродные волокна с очень высокой удельной поверхностью до 2000—2500 м²/г в виде тканей, сеток, С-войлоков. Использование таких сеток или войлоков в качестве сорбционных и электродных материалов предпочтительнее, поскольку они обладают хорошими механическими и структурными свойствами, более подходящими для условий, реализуемых в сорбционных, электросорбционных и электрохимических процессах, чем материалы из порошков.

Методы модификации углеродных волокнистых материалов

Существует множество способов модификации углеродных волокнистых материалов. Наиболее распространена окислительная обработка, которая может проводиться как в жидкой, так и в газовой среде. Для этой цели применяются высокотемпературное окисление поверхности углеродного материала газообразными окислителями (СО₂, водяной пар, кислород воздуха) [32], окисление озоном [14], окисление в кислородной и изобутиленовой плазме [33], обработка минеральными кислотами или их смесями, пероксидом водорода, дихроматом или перманганатом в концентрированных водных растворах и др. [3, 12].

Другой весьма эффективный способ модификации — электрохимическая окислительная обработка углеродных волокнистых материалов в растворах электролитов [12, 13, 16, 34—39]. Электрохимическое окисление применяется в производстве углеродных волокон, используемых в качестве составляющего в композиционных материалах. При этом способе обеспечивается сильная адгезия волокон к связующему, что повы-

шает прочность армируемых ими углепластиков за счет формирования на поверхности волокна кислородсодержащих функциональных групп. Заметное окисление достигается уже при небольшой длительности процесса, физико-химические характеристики при этом ухудшаются незначительно [34, 35, 38, 39].

Сорбционные свойства, а именно, удельная поверхность и распределение пор по радиусам сорбционно-активных углеродных волокон, модифицированных путем электрохимического окисления, существенным образом определяются условиями электрохимической обработки (состав электролита, количество электричества и др.) [13, 16, 34, 35, 40]. Также значительно разнятся свойства сорбционно-активных углеродных материалов, электрохимически окисленных, окисленных в газовой фазе озоном, кислородной плазмой и подвергнутых кислотной обработке [14, 16], что обусловлено различием в составе поверхностных групп, образующихся при окислении.

Каждый из способов окислительной обработки имеет свои определенные преимущества. Преимущества электрохимических методов очевидны: возможность управления технологическим процессом и его автоматизации, снижение экологической опасности (за счет меньшей агрессивности среды, меньшей концентрации растворов, в которых обрабатываются углеродные волокна), обеспечение энерго- и ресурсосбережения [36].

Обработка кислотами, помимо формирования на поверхности углеродного материала фенольных, карбоксильных, карбонильных и других кислородсодержащих групп, приводит к образованию других функциональных групп, например, сульфогруппы, нитроэфирных групп (в зависимости от кислотного остатка модификатора), которые также определяют ионообменные свойства материала [34], при этом формируются полифункциональные иониты.

В решении общей проблемы создания новых сорбционных материалов важным направлением является получение сорбентов, обладающих заданным набором селективных свойств по отношению к извлекаемым компонентам. Эта тенденция наблюдается и при разработке сорбционно-активных материалов на основе углеродных волокон. Например, обработка низкоэнергетической плазмой (NH_3 , N_2 , воздух и аргон) приводит к формированию на поверхности групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{C}=\text{NH}$ [41]. При обработке исходных полимерных волокон фосфорной кислотой получают активированный материал, содержащий кислые фосфатные и полифосфатные группы [42]. Введение серосодержащих групп на поверхность углеродных материалов придает им селективные свойства по отношению к халькофильным элементам, например, к кадмию, что позволяет эффективно выделять этот металл из растворов сложного состава [43, 44].

С помощью электрохимического метода можно получать также тонкослойные неорганические сорбенты, например, на основе оксидов титана [45] и марганца [46]. Эти сорбционные материалы могут быть использованы для удаления кальция и стронция из минерализованных растворов [47] и для извлечения белков [48, 49]. Важно, что при реализации электрохимического метода для получения тонкослойных неорганических сорбентов сохраняются все преимущества этого метода и при этом появляется возможность регулировать качество покрытия углеродных волокон пленками оксидов.

Модификация углеродных волокон металлами (Fe, Co, Ni) позволяет придавать им новые специфические свойства (сорбционно-каталитические, пиррофорные, биоцидные, магнитные и т.д.), что значительно расширяет области применения этого уникального по ряду свойств материала [50, 51].

Отметим, что модификация углеродных волокон может быть проведена как на стадии карбонизации исходного материала, так и промышленно получаемых углеродных материалов.

Структурные и поверхностные характеристики углеродных волокнистых материалов

Углеродные волокна имеют турбостратную структуру, которая характеризуется тем, что структурные слои из атомов углерода — гексагональные плоскости — параллельны и одинаково удалены друг от друга, но беспорядочно ориентированы в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям. Базисные плоскости, располагающиеся параллельно оси волокна, состоят из микрофибрилл, образующих ленты [3]. Микрофибриллы связаны по ширине и длине переходящими из одной фибриллы в другую слоями. Такая текстура моделируется пучками из «неглаженных лент» или «комка мятой бумаги» (рис. 1) [52]. Микрофибриллы объединяются в более крупные образования — фибриллы, длина которых достигает 100 нм, а поперечный размер составляет 50–70 нм [52, 53].

По данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии волокно состоит из областей когерентного рассеяния кристаллов, размер которых варьируется от двух до нескольких десятков нанометров и сильно зависит от типа полимерного сырья, из которого получены углеродные волокна, условий стабилизации и температуры термообработки [1]. Пространство между этими упорядоченными областями заполнено аморфным углеродом. Между «несоприкасающимися» частицами обнаруживаются поры размером 4–10 нм, а после температурной обработки — микропоры 0,4–0,6 нм, количество которых возрастает в ходе активации вследствие выгорания отдельных слоев и частиц до 0,6–1,25 нм и более [3, 52].

При электрохимической обработке углеродного волокна также происходит перераспределение пор по размерам в зависимости от условий окисления, типа сырья и состава растворов электролитов. В электро-

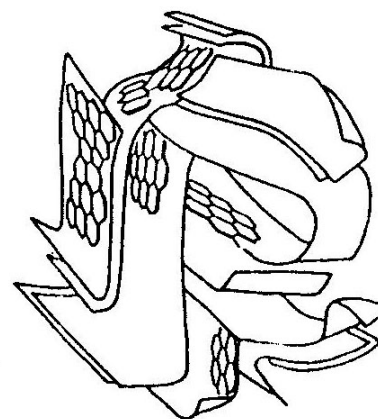


Рис. 1. Текстура углеродных волокон — модель «комка мятой бумаги» [52]

химически окисленном волокне реализуется мультимодальное распределение пор по размерам с доминированием пор около 0,4; 0,55 и 0,9—1,3 нм [40].

Помимо изменения пористой структуры при окислительной обработке углеродного волокна изменяется природа поверхностных функциональных групп. В свою очередь степень окисления поверхности, количество и характер образующихся кислотных центров определяют сорбционные свойства углеродного материала. Исследования изменения химической природы поверхности углеродных волокнистых материалов при электрохимической обработке показывают, что можно получать материалы с разным соотношением различных функциональных групп в зависимости от состава электролита и продолжительности процесса [54].

Влияние способа окисления углеродных волокнистых материалов на сорбцию металлов

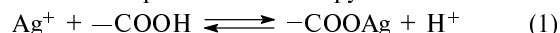
Установлено, что обработанные озоном углеродные ткани лучше поглощают ионы металлов Cs, Sr и Cr(VI), чем ткани, обработанные азотной кислотой, что обусловлено различием в составе поверхностных кислотных групп с преобладанием в озонированных образцах карбоксильных групп [14].

Модифицирование активированных углеродных волокон при анодном окислении также приводит к увеличению количества сорбируемого Cr(VI) и скорости его сорбции из водного раствора, причем сорбирующая способность по отношению к хрому возрастает при увеличении степени окисления поверхности волокна [13].

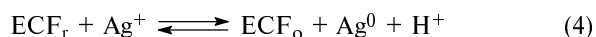
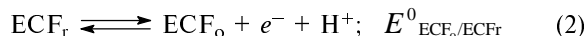
Исследована адсорбция серебра на углеродных волокнистых материалах, полученных окислением в ки-

слородной плазме, термоокислением азотной кислотой и окислением электрохимическим методом [16]. Результаты испытаний представлены на рис. 2. Как видно из приведенных зависимостей, повышенной сорбционной емкостью по отношению к серебру обладает волокно, обработанное азотной кислотой (рис. 2б). Но особенно эффективны электрохимически окисленные волокна, которые сорбируют громадное количество серебра (рис. 2в).

При адсорбции серебра на электрохимически окисленных волокнах имеют место два процесса. Во-первых, происходит ионный обмен между серебром и поверхностными карбоксильными группами:



Во-вторых, осуществляется редокс-адсорбция, в результате которой часть ионов Ag^+ восстанавливается до Ag^0 . Восстановителем в этом процессе могут выступать катехинные и гидрохинонные группы, генерируемые при электрохимическом окислении углеродного волокна. Процесс восстановления Ag^+ на поверхности углеродного волокна может быть представлен следующим образом [16]:



где ECF_r и ECF_o — восстановленная и окисленная формы электрохимически окисленного волокна.

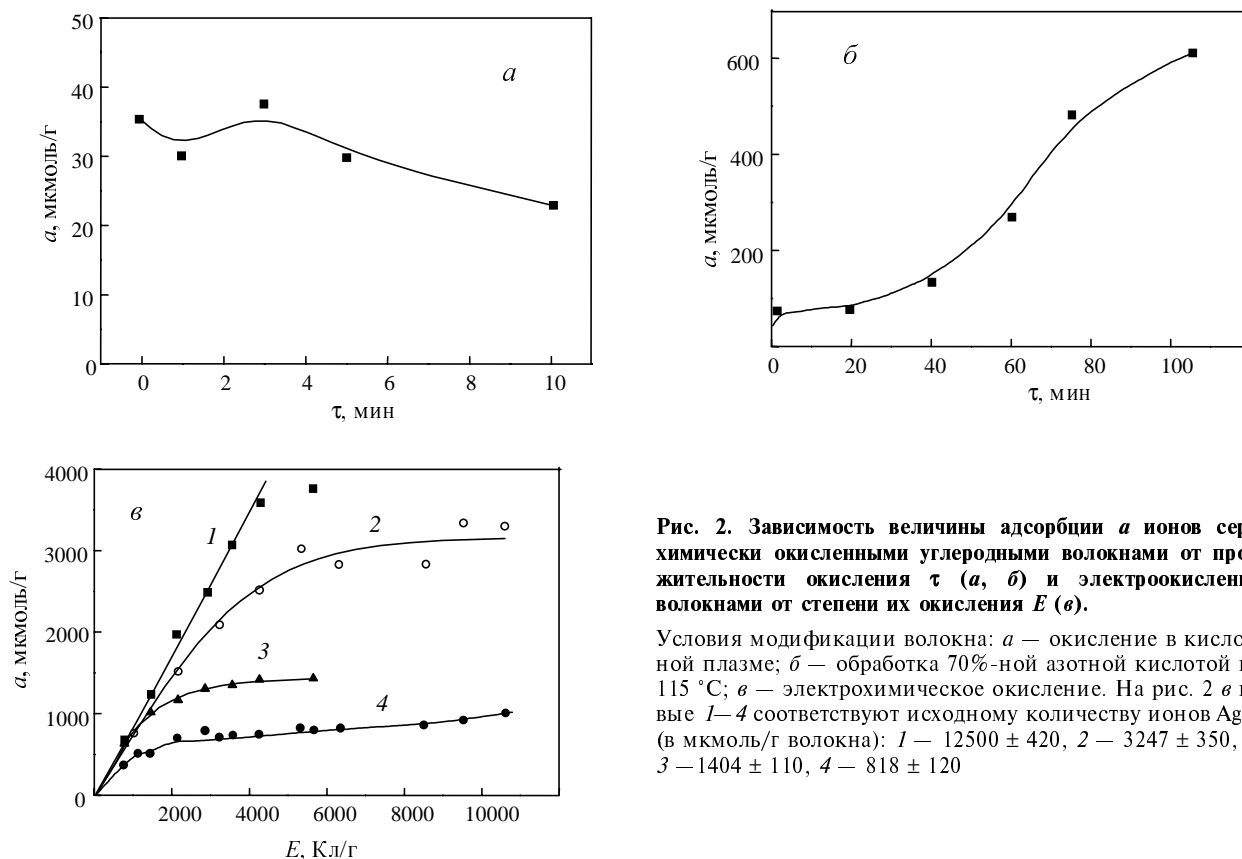


Рис. 2. Зависимость величины адсорбции a ионов серебра химически окисленными углеродными волокнами от продолжительности окисления τ (а, б) и электроокисленными волокнами от степени их окисления E (в).

Условия модификации волокна: а — окисление в кислородной плазме; б — обработка 70%-ной азотной кислотой при 115 °С; в — электрохимическое окисление. На рис. 2 в кривые 1—4 соответствуют исходному количеству ионов Ag^+ (в мкмоль/г волокна): 1 — 12500 ± 420 , 2 — 3247 ± 350 , 3 — 1404 ± 110 , 4 — 818 ± 120

Таким образом, в результате восстановления серебра происходит, как предполагают исходя из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, окисление поверхностных катехинных и гидрохиноновых групп в карбонильные и хинонные [16].

По своим сорбционным свойствам исследованные волокна (удельная поверхность 115 м²/г по адсорбции СО₂) приближаются к активированным паром углеродным волокнам, полученным из волокна кенаф (удельная поверхность 1284 м²/г). В проведенных экспериментах максимальное количество выделенного серебра в 1,36 раза превышало массу используемого волокна. Такой результат обусловлен наличием большого количества как кислотных, так и восстановленных функциональных групп на поверхности электрохимически окисленных волокон. Можно сказать, что электрохимически окисленные волокна обладают особой поверхностной реакционной активностью.

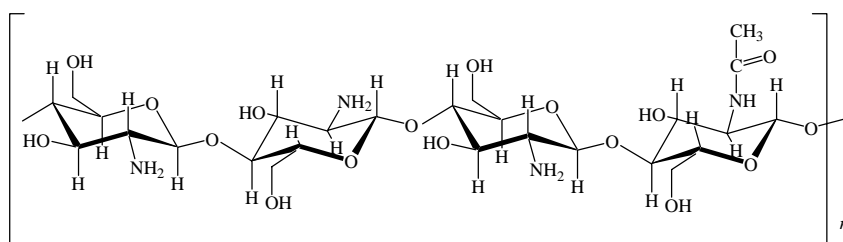
При выделении металлов платиновой группы, в частности палладия, также отмечалось образование на поверхности углеродных волокон окисленных форм углерода, что свидетельствует об участии углеродной матрицы в восстановлении палладия(II) до металла [9]. Выделение кластеров серебра [12], золота [10], палладия [9] подтверждено данными электронной микроскопии.

Предполагается, что восстановление ионов металлов платиновой группы не является фактором, определяющим селективность сорбции. Так как характер изменения сорбционных свойств для этих металлов практически одинаков, а их окислительно-восстановительные свойства весьма существенно различаются, то можно полагать, что при сорбции реализуется специфическое донорно-акцепторное взаимодействие ионов металлов с π-системами углеродной матрицы [11].

В гидрометаллургии золота и серебра нашли применение три типа угольно-сорбционного процесса [55]: СIP (carbon in pulp) при извлечении металлов из пульпы; СIL (carbon in leach) при совмещении сорбции и выщелачивания; СIC (carbon in column) при сорбции из растворов. В будущем в золотодобывающей отрасли следует ожидать роста доли угольно-сорбционных технологий [56], в которых не последнее место займут углеродные волокнистые материалы в качестве сорбентов и электродных материалов.

Композиционные материалы на углеродной основе, модифицированные биополимером (хитозаном)

Углеродные волокнистые материалы используются не только в качестве армирующего наполнителя для получения композиционных материалов. Они могут служить модификаторами природного биополимера хитозана [57].



Есть основания предполагать, что хитозановые пленки, содержащие в качестве модификатора активированный уголь или углеродные волокна, должны обладать отличными сорбционными, электропроводящими и транспортными свойствами. Они несомненно могут представлять интерес как сорбенты, разделительные мембраны, пленочные покрытия или твердые электролиты [57, 58].

В наших работах мы использовали уникальные свойства хитозана, его способность осаждаться в щелочной среде и сорбироваться на поверхности углеродных волокнистых материалов при электрохимической модификации углеродного волокна с целью получения новых сорбционных материалов.

Углеродные волокна с высокоразвитой поверхностью хорошо сорбируют хитозан. При обработке в анодной области поверхность волокна подвергается окислению с формированием большого количества разнообразных кислородсодержащих групп. Сорбенты, получаемые при анодном окислении исходных углеродных материалов в присутствии биополимера, будут содержать на поверхности углеродной матрицы функциональные группы, типичные для окислительной ее обработки, и протонированные аминогруппы биополимера. В катодной области осаждается нерастворимая форма хитозана, следовательно, толщину пленки биополимера на поверхности можно регулировать, изменяя параметры электрохимического процесса.

Таким образом, проведение электрохимической обработки углеродного материала в сочетании с химической модификацией его поверхности биополимером позволяет получать сорбционно-активные композиционные материалы с регулируемым набором свойств.

Как известно, одни и те же группы (СООН, NH₂, OH и др.) могут проявлять высокую и низкую гидрофильность в зависимости от степени ионизации [8]. Изменение гидрофильности функциональных групп приводит к формированию мозаичной структуры поверхности сорбента: гидрофобная составляющая вносится углеродной матрицей, а гидрофильная — хитозановой пленкой. В результате сорбционные материалы приобретают амфифильную природу и условно могут быть отнесены к аффинным сорбентам [59]. Такие материалы потенциально имеют большие возможности.

Хитозан на поверхности углеродного волокнистого материала может выполнять роль спейсера, соединяющего углеродную матрицу и лиганд. Благодаря наличию свободных аминогрупп частично N-ацетилированного хитозана сорбент можно обработать бифункциональными сшивающими агентами, например, глутаровым альдегидом. Можно получить поперечно сшитый через гидроксильные группы хитозан. Наличие в хитозане amino- и гидроксильных групп позволяет получать его производные с различными лигандами, что обеспечивает возможность применения

данных композиционных материалов в качестве сорбентов для разных видов хроматографии, в том числе ионообменной, гидрофобной, металлохелатаффинной и т.д. [60].

Помимо таких возможностей полученные материалы могут непосредственно использоваться в медицине для лечения ожоговых ран, а также как гемостатический материал.

В заключение хотелось бы обратить внимание на то, что углеродные волокнистые материалы и описанные выше гетерогенные системы находятся в коллоидном состоянии, и это обуславливает невоспроизводимость свойств, неустойчивость, изменчивость, высокую лабильность данных систем (при сохранении состава). Данное обстоятельство необходимо учитывать при получении разного рода модифицированных углеродных материалов.

Производство углеродных волокон за последние 20 лет увеличилось в десять раз. Новые материалы завоевывают все новые и новые рынки [61]. Несомненно, что модифицированные углеродные волокнистые материалы имеют очень хорошие перспективы для использования в качестве сорбентов, а области применения композитов на их основе могут быть весьма разнообразны.

ЛИТЕРАТУРА

- Углеродные волокна и углекомпози́ты. Под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988, 336 с.
- Углеродные волокна. Под ред. С. Симауры. М.: Мир, 1987, 304 с.
- Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск: Наука и техника, 1982, 272 с.
- Сорбенты и их клиническое применение. Под ред. К. Джордано. Киев: Вища школа, 1989, 400 с.
- Hang Shi. *Electrochim. Acta*, 1996, v. 41, № 10, p. 1633–1689.
- Варенцов В.К. В сб.: Интенсификация электрохимических процессов. Под ред. А.П. Томилова. М.: Наука, 1988, с. 94–118.
- Игумнов М.С., Белов С.Ф., Дробот Д.В. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 1988, т. 42, № 6, с. 135–142.
- Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии. Л.: Химия, 1991, 240 с.
- Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Лысенко А.А. и др. *Ж. прикл. химии*, 1998, т. 71, № 3, с. 375–380.
- Симанова С.А., Лысенко А.А., Бурмистрова Н.М. и др. Там же, 1998, т. 71, № 1, с. 50–54.
- Тихонова Л.П., Тарковская И.А., Росоха С.В. и др. Там же, 1998, т. 71, № 10, с. 1632–1638.
- Theodoridou E., Jannakoudakis A.D., Jannakoudakis P.D. e. a. *Can. J. Chem.*, 1991, v. 69, № 12, p. 1881–1885.
- Park S.-J., Park B.-J., Ryu S.-K. *Carbon*, 1999, v. 37, p. 1223–1226.
- Шашкова И.Л., Прокудина С.А., Ткаченко С.В. *Ж. прикл. химии*, 1996, т. 69, № 3, с. 415–418.
- Морозова А.А. Там же, 1995, т. 68, № 5, с. 770–773.
- Yue Z.R., Jiang W. e. a. *Carbon*, 1999, v. 37, p. 1607–1618.
- Варенцова В.И., Варенцов В.К. *Цветные металлы*, 2000, № 5, с. 69–71.
- Варенцов В.К. *Ж. прикл. химии*, 2003, т. 76, № 10, с. 1635.
- Варенцов В.К., Варенцова В.И. *Цветные металлы*, 2004, № 1, с. 43–45.
- Golub D., Oren Y. *J. Applied Electrochem.*, 1989, v. 19, № 3, p. 311–316.
- Patent US № 4699701, 1987.
- Patent EP № 0474936, 1992.
- Oren Y., Soffer A. *Electrochim. Acta*, 1983, v. 28, № 11, p. 1649–1654.
- Grevillot G. *Adsorpt. Sci. and Technol. Proc. of NATO Adv. Study Ins. Vímiero. Dodrecht*, 1989, p. 193–221.
- Карлин Ю.В., Давлетханов Р.М. *Электрохимия*, 1999, т. 35, № 4, с. 493–499.
- Patent РФ № 2201400, 2000.
- Patent РФ № 2137757, 1999.
- Ayranci E., Conway B.E. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, v. 513, p. 100–110.
- Ayranci E., Conway B.E. *J. Appl. Electrochem.*, 2001, v. 31, p. 257–266.
- Afkhami A., Conway B.E. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2002, v. 251, p. 248–255.
- Земскова Л.А., Шевелева И.В., Глуценко В.Ю. *Хим. технология*, 2004, № 7, с. 6–11.
- Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984, 216 с.
- Pitman C.U., Jiang W., He G.-R. e. a. *Carbon*, 1998, v. 36, № 1–2, p. 25–37.
- Бондарева Г.В., Гулько Н.В., Китикова Н.В. *Ж. прикл. химии*, 1997, т. 70, № 3, с. 415–419.
- Бондарева Г.В., Гулько Н.В., Капуцкий Ф.Н. Там же, 1997, т. 70, № 7, с. 1117–1120.
- Варенцов В.К., Варенцова В.И. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2000, т. 8, с. 353–362.
- Варенцов В.К., Варенцова В.И. *Электрохимия*, 2001, т. 37, № 7, с. 811–820.
- Patent РФ № 2052549, 1996.
- Patent РФ № 2080427, 1997.
- Pitman C.U., Jiang Jr.W., Yue Z.R. e. a. *Carbon*, 1999, v. 37, p. 85–96.
- Jones C., Sammann E. *Ibid.*, 1990, v. 28, № 4, p. 509–511.
- Saurez-Garcia F., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. *Ibid.*, 2004, v. 42, № 8–9, p. 1419–1426.
- Patent РФ № 2187362, 2002.
- Земскова Л.А., Авраменко В.А., Черных В.В. и др. *Ж. прикл. химии*, 2004, т. 77, № 7, с. 1116–1119.
- Patent РФ № 2075170, 1997.
- Patent РФ № 2218209, 2003.
- Patent РФ № 2223232, 2004.
- Шевелёва И.В., Авраменко В.А., Глуценко В.Ю. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1998, № 8, с. 1496–1498.
- Шевелёва И.В., Авраменко В.А., Братская С.Ю. Там же, 2002, № 6, с. 925–927.
- Сафонова А.М., Батура С.В., Шуревич О.А. и др. 1-я Межд. конф. Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Москва, 17–19 октября 2002. Тез. докл. Изд. Ратмир-вест, с. 181.
- Сафонова А.М., Шуревич О.А., Батура С.В. Там же, с. 182.
- Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995, 518 с.
- Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997, 718 с.
- Бондарева Г.В. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Минск: ИОНХ НАН Беларуси, 1999, 20 с.
- Лоскутов А.И., Слепченко И.С., Копырин А.А. и др. *Ж. прикл. химии*, 1998, т. 71, № 12, с. 1997–2002.
- Мухин В.М., Зубова И.Д., Зубова И.Н. и др. VIII Всерос. симп. Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах. Москва–Клязьма, 21–25 апреля 2003. Тез. докл. Изд. ИНИОН РАН, с. 55.
- Устинов М.Ю., Вихорева Г.А., Артеменко С.Е. и др. 7-я Межд. конф. Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана. Санкт-Петербург–Репино, 15–18 сентября 2003. Тез. докл. Изд. ВНИРО, с. 54–57.
- Красильникова О.К., Артамонова С.Д., Вихорева Г.А. и др. 6-я Межд. конф. Новые достижения в исследовании хитина и хитозана. Москва–Щелково, 22–24 октября 2001. Тез. докл. Изд. ВНИРО, с. 295–297.
- Скоупс Р. Методы очистки белков. М.: Мир, 1985, 358 с.
- Лопатин С.А. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002, с. 247–253.
- Мордкович В.З. 2-я Межд. конф. Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Москва, 15–17 октября 2003. Тез. докл. Изд. Престо-РК, с. 31.