

На правах рукописи

Моч-

Мочалова Алла Евгеньевна

**Синтез и свойства привитых, блок-сополимеров и смесей
гомополимеров N-винилпирролидона и акриламида
с хитозаном**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2006

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета.

Научный руководитель: Доктор химических наук,
профессор **Смирнова Лариса Александровна**

Официальные оппоненты: Доктор химических наук,
профессор **Казанцев Олег Апатольевич**

Кандидат химических наук
Чесноков Сергей Артурович

Ведущая организация: ФГУП «Научно-исследовательский институт химии
и технологии полимеров имени академика
В.А. Каргина с опытным заводом» (г. Дзержинск)

Защита состоится « 21 » ноября 2006 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп.2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан « 2 » октября 2006 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор  **А.П. Степанов**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние 30 лет резко возрос научный интерес к изучению структуры, свойств и модификации хитозана [поли ($\beta(1\rightarrow4)$ -2-амино-2-дезоксид-Д-глюкозы)] - продукта деацетилирования природного полисахарида хитина, занимающего по распространенности второе место после целлюлозы. Уникальный комплекс свойств хитозана (высокие реакционная и сорбционная способности, растворимость в растворах разбавленных органических и некоторых неорганических кислот, биологическая активность, биоразлагаемость, отсутствие токсичности, гипоаллергенность и т.д.) в сочетании с возобновляемостью источников сырья позволяют отнести его к числу наиболее перспективных полимерных материалов будущего. Для полномасштабного использования хитозана в различных отраслях необходима его модификация, что, в частности, связано с нерастворимостью в водных средах и хрупкостью этого полимера. С целью увеличения растворимости полисахарида в водных средах, повышения физико-механических показателей пленочных материалов на его основе, транспортных свойств мембран для разделения жидких и газовых смесей, регулирования влагоудерживания при получении гелей в настоящее время проводят его химическую модификацию виниловыми мономерами. Среди круга водорастворимых мономеров особого внимания заслуживают акриламид и N-винилпирролидон, т.к. полимеры на их основе находят широкое применение в медицине, сельском хозяйстве и промышленности. Поэтому можно ожидать, что сочетание свойств хитозана и полиакриламида (ПАА) (поливинилпирролидона (ПВП)) в одной композиции было бы перспективно для создания ряда многофункциональных материалов. Наиболее удобным способом для их совмещения является получение привитых и блок-сополимеров ПАА (ПВП) и хитозана и создание смесевых композиций на основе гомополимеров. К началу данного исследования примеры создания подобных композиций путем привитой и блок-сополимеризации были единичными, а работы в области смесевых композиций отсутствовали. Поэтому основной целью данной работы явилось изучение закономерностей привитой и блок-сополимеризации водорастворимых мономеров винилового ряда - винилпирролидона (ВП) и акриламида

(АА) на хитозан (ХТЗ); исследование структуры; физико-механических свойств, флокулирующей способности полученных сополимеров, создание пленочных материалов и гидрогелей на основе смесевых композиций соответствующих гомополимеров и привитых сополимеров, исследование их структуры и свойств.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- подбор оптимальных условий синтеза (температуры, pH реакционной среды, соотношения компонентов) привитых сополимеров хитозана с ВП (АА), обеспечивающих высокие скорости процесса при незначительной деструкции цепей полисахарида, определение термодинамических характеристик процесса привитой полимеризации;
- изучение ультразвуковой деструкции цепей хитозана в водных растворах, синтез блок-сополимеров с ВП и диметиламиноэтилметакрилатом;
- изучение строения и физико-механических свойств пленок на основе полученных сополимеров и смесей гомополимеров;
- получение и исследование вязкоупругих свойств гидрогелей, калориметрическое изучение их термодинамических свойств (теплоемкости, энтальпии плавления) в широком интервале температур от $T \rightarrow 0\text{ К}$ до 350 К, а также содержания свободной и связанной воды;
- исследование флокулирующей способности сополимеров хитозана и акриламида на модельных и реальных объектах и сравнение таковой с гомополимерами.

Объекты исследования. В работе использовали хитозан (акционерное общество “Сонат”, Москва, “Биопрогресс”, п. Биокombинат, Московская обл.), полученный из панцирей краба, с $MM = 8.7 \times 10^4 - 2.5 \times 10^5$ и степенью деацетилирования 80-82%, водорастворимые мономеры винилового ряда – N-винилпирролидон, акриламид, диметиламиноэтилметакрилат, инициаторы радикальной полимеризации – персульфат аммония и динитрил азоизомасляной кислоты.

Методы исследования. Глубину превращения ВП (АА) контролировали весовым методом, методом бромид–броматного титрования, хроматографически. Методами экстракции, турбидиметрического титрования и ИК-спектроскопии доказывали образование привитых и блок-сополимеров. Гидродинамические и моле-

кулярные характеристики привитых сополимеров хитозана с акриламидом исследовали методами поступательной диффузии и вискозиметрии. Механическую прочность пленок сополимеров и смесей гомополимеров определяли на разрывной машине РМИ-5, их структуру исследовали методами рентгенографического анализа и атомно-силовой микроскопии. Флокулирующую способность хитозана и его сополимеров оценивали спектрофотометрическим методом на фотоколориметре ФЭК-М.

Экспериментальная часть работы по исследованию конформационных свойств макромолекул хитозана и полученных сополимеров, термодинамических характеристик процессов полимеризации и физических превращений гидрогелей выполнялась совместно с Научно-исследовательским институтом физики Санкт-Петербургского государственного университета и лабораторией термодинамики полимеров Научно-исследовательского института химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского соответственно.

Научная новизна

- Впервые установлены закономерности привитой полимеризации водорастворимых виниловых мономеров – АА и ВП на хитозан; калориметрическим методом определены энтальпии полимеризации и гидролиза ВП в водно-уксуснокислых растворах полисахарида. Выявлено проявление концентрационных эффектов в процессе привитой полимеризации АА. Впервые показана принципиальная возможность получения блок-сополимеров хитозана с ВП (диметиламиноэтилметакрилатом) под действием ультразвука.
- Методами поступательной диффузии и вискозиметрии впервые исследована структура макромолекул привитых сополимеров хитозана с АА в водных растворах, выявлена их большая внутриклубковая плотность по сравнению с хитозаном. На основе полученных сополимеров, а также смесей гомополимеров хитозана с ПВП получены пленочные материалы, методами рентгенографического анализа, атомно-силовой и ИК-спектроскопии доказано влияние структуры на их физико-механические свойства. В частности резкое увеличение пластичности, связанное с уменьшением степени кристалличности структуры.

- Получены pH- и термочувствительные гидрогели на основе модифицированного хитозана, калориметрически изучены температурные зависимости теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений гидрогелей на основе хитозана с ПВП или ПАА и их полимерных составляющих; по полученным экспериментальным данным рассчитаны количества связанной воды на условный моль полимерных систем и термодинамические функции гидрогелей $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К.

Практическая значимость. На основе сополимеров хитозана с АА разработан новый высокоэффективный катионоактивный флокулянт для очистки сточных вод предприятий различных отраслей промышленности. На основе сополимеров хитозана с ВП (АА) и смесевых композиций гомополимеров хитозана с ПВП может быть получен гипоаллергенный материал с регулируемым влагопоглощением для закрытия раневых поверхностей различного происхождения. Кроме этого, могут быть созданы многослойные покрытия, способные удерживать и контролируемо выделять лекарственные вещества.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивались их воспроизводимостью и комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методов экспериментальных исследований.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 23-25 июня 2003 г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 21-26 сентября 2003 г.), II Международной конференции «Коллоид-2003» (Минск, 20-24 октября 2003 г.), III Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры-2004» (Москва, 27 января-1 февраля 2004 г.), IX Нижегородской сессии молодых ученых («Голубая Ока», 25-30 апреля 2004 г.), 8-ой Международной Пушкинской школе-конференции молодых ученых "Биология - наука XXI века" (Пушкино, 17-21 мая 2004 г.), Всероссийском научном симпозиуме по термохимии и

калориметрии (Нижний Новгород, 1-3 июля 2004 г.), Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 31 января-2 февраля 2006 г.), 11-ой Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 24-25 мая 2005 г.).

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано в соавторстве 4 статьи и 10 тезисов докладов конференций различного уровня – от всероссийских до международных. Одна статья направлена в печать: А.Е. Мочалова, Л.В. Никищенко, Н.Н. Смирнова, Л.А. Смирнова Термодинамические свойства гидрогелей на основе хитозана в области от $T \rightarrow 0$ до 350 К // Высокомолек. соед. Сер. А. - 2007. - Т. 49 (в печати).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 171 наименования и 2 приложений, изложена на 130 страницах машинописного текста, включает 22 таблицы, 45 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре рассмотрены основные направления модификации хитозана реагентами различной химической природы; показана взаимосвязь строения и физико-химических свойств полученных производных; отражены наиболее перспективные области их применения.

В экспериментальной части приведены способы очистки и характеристики исходных веществ, используемых в работе, методы получения и анализа привитых и блок-сополимеров, способы приготовления пленочных образцов и гелей, методы исследования их свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез привитых и блок-сополимеров акриламида, винилпирролидона и диметиламиноэтилметакрилата с хитозаном

Привитая и блок-сополимеризация акриламида, N-винилпирролидона и диметиламиноэтилметакрилата в присутствии хитозана является перспективным путем химической модификации полисахарида с целью получения водорастворимых производных многоцелевого назначения. В качестве инициаторов привитой полимеризации виниловых мономеров на хитозан использовали персульфат аммония (ПСА) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Из литературы известно, что пероксиды и их производные в результате генерирования первичных радикалов на углеродном атоме C₂ пиранозного кольца (связанного с аминогруппой) с последующей перегруппировкой, разрывают гликозидную связь [Shih-Chang Hsu/ Polymer Degradation and Stability, 2002]. Снижение молекулярной массы полисахарида, происходящее при этом, негативно сказывается на физико-механических свойствах получаемых продуктов. Поэтому, прежде всего по изменению динамической вязкости растворов хитозана в присутствии ПСА было изучено влияние концентрации инициатора на деструкцию цепей полисахарида (рис. 1). Как видно из рис. 1, при $[ПСА] \geq 10^{-2}$ моль/л скорость распада макроцепей хитозана велика – за 2 ч вязкость его раствора уменьшается в ~ 9 раз, а при $[ПСА] \sim 10^{-4}$ моль/л изменение вязкости незначительно. При этом происходило существенное снижение средневязкостной молекулярной массы полисахарида от 140 000 до 30 000 (рис. 2). При повышении температуры реакционной смеси с 323 до 353 К молекулярная масса снижается до 3000 и получается водорастворимый продукт. Полученные данные легли в основу оптимизации условий (концентрация инициатора и температура) привитой полимеризации АА и ВП в растворах хитозана, обеспечивающих высокие скорости процесса при незначительной деструкции цепей полисахарида. Кинетические кривые приведены на рис. 3. Обращает на себя внимание тот факт, что в отсутствие хитозана (рис. 3, кривая б) полимеризация АА характеризуется низкой скоростью – 9.5×10^{-4} моль/(л·с), а предельная конверсия не превышает 15%, в то время как в присутствии хитозана скорость превращения АА возрастает в 35 раз (3.3×10^{-2} моль/(л·с)), а максимальная конверсия – 87% при одинаковых условиях (pH=5.5, $[(NH_4)_2S_2O_8]=1.4 \times 10^{-3}$ моль/л, 323 К).

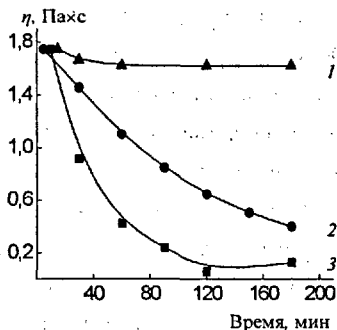


Рис. 1. Изменение вязкости растворов хитозана ($[\text{ХТЗ}]=0.186$ моль/л) от времени в присутствии различных концентраций $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$: 1 - 1×10^{-4} , 2 - 1.4×10^{-3} , 3 - 1×10^{-2} моль/л, pH = 4.2, 293 К (здесь и далее $[\text{ХТЗ}]$ - концентрация звеньев в цепях хитозана).

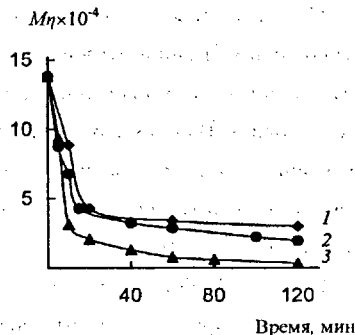


Рис. 2. Изменение средневязкостной молекулярной массы хитозана ($[\text{ХТЗ}]=0.186$ моль/л) в присутствии инициатора ($[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.3 \times 10^{-2}$ моль/л) от времени в зависимости от температуры: 1 - 323 К, 2 - 333 К, 3 - 353 К.

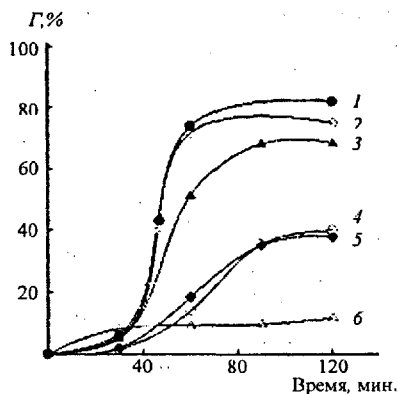


Рис. 3. Зависимость глубины превращения АА в растворах хитозана от времени при различном значении pH реакционной среды (pH=5.5 (1,6), pH=4.2 (2-5)) и различном мольном отношении АА и звеньев хитозана: 1 - $[\text{AA}]:[\text{ХТЗ}] = 3$; 2 - $[\text{AA}]:[\text{ХТЗ}] = 3$; 3 - $[\text{AA}]:[\text{ХТЗ}] = 2$; 4 - $[\text{AA}]:[\text{ХТЗ}] = 0.33$; 5 - $[\text{AA}]:[\text{ХТЗ}] = 1$; 6 - $[\text{AA}] = 0.56$ моль/л (в отсутствие ХТЗ); $[\text{ХТЗ}] = 0.186$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.25$; $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1.4 \times 10^{-3}$ моль/л, 323 К.

Увеличение скорости полимеризации АА в присутствии полисахарида может быть обусловлено проявлением двух эффектов:

- 1 - активации распада ПСА в присутствии хитозана, в результате чего образуются $\text{R}\cdot\dot{\text{N}}\text{H}$ радикалы на свободных непротонированных аминогруппах полисахарида,
- 2 - концентрационного - увеличение концентрации мономера в зоне реакции.

С целью проверки первого предположения были проведены специальные опыты по полимеризации АА в присутствии ПСА и моностаполамина (одна серия) и ПСА - моноглюкозамина (вторая серия) в отсутствии хитозана при всех прочих равных условиях. В обеих сериях не наблюдали полимеризации АА. Это означает, что первичные аминогруппы пиранозного звена хитозана не выступают в качестве компонента окислительно-восстановительной системы, что находится в соответствии с литературными данными по системам персульфат – первичный амин [J. Lal, R. Green. J./ Polymer Sci., 1955]. Поэтому, ускорение процесса полимеризации АА и ВП в присутствии хитозана, на наш взгляд, обусловлено проявлением концентрационного эффекта, т.е. увеличением концентрации мономера в объеме полимерных цепей по сравнению с задаваемой. Это было доказано методом равновесного диализа на модельной системе ацетамид-вода-хитозан. Кроме того, подтверждением данного предположения является вид зависимости приведенной скорости превращения ВП (концентрация ВП изменялась) в растворах хитозана (концентрация хитозана оставалась постоянной величиной (0.12 моль/л)) от отношения [хитозан]:[ВП] (рис. 4), из которой видно, что хитозан активирует полимеризацию.

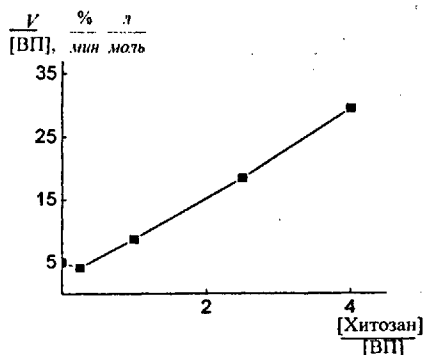
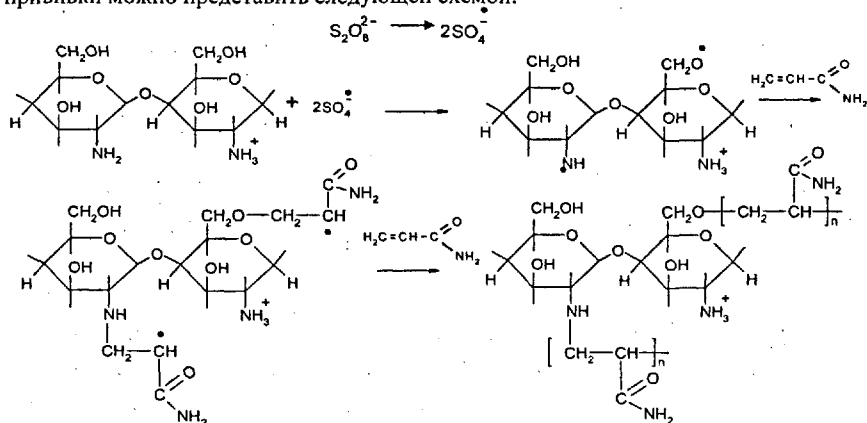


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости превращения ВП от отношения начальных концентраций хитозана и ВП. [Хитозан] = 0.12 осново-моль/л, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.3$ моль/л, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4 \times 10^{-3}$ моль/л, 333 К.

Из рис. 3 видно, что на скорость полимеризации АА в растворах хитозана большое влияние оказывает рН реакционной среды. С ростом рН глубина превра-

щения АА в полимер повышается, что, вероятно, связано с увеличением доли не-протонированных NH_2 -групп и протеканием процесса полимеризации АА на цепях хитозана с активными центрами не только у 6-го, но и у 2-го атома углерода полисахарида. Первичная аминогруппа полиаминов, как показано в работе [Xin-De Feng// *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1992], может промотировать винильную полимеризацию. Механизм промотирования включает взаимодействие неподеленной пары электронов у атома азота с двойной связью мономера и образование N-ион-радикала с последующей его трансформацией в N-радикал. При использовании ДАК в качестве инициатора полимеризации АА и ВП в растворах хитозана, как и в случае ПСА, высокие выходы достигаются через 2-3 часа после начала реакции. Однако в противоположность персульфату аммония ДАК не вызывает разрушение цепей полисахарида. Полимеризация ВП в растворах хитозана осложняется параллельно протекающей реакцией гидролиза - гидролизуется до 6% мономера с образованием α -оксиэтилпирролидона. Методом прецизионной калориметрии было получено значение энтальпии гидролиза ВП при полимеризации в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: $\Delta H_{\text{гидр}}^0$ (ВП, 333 К) = -28.0 ± 2.0 кДж/моль.

На основании проведенных исследований и литературных данных механизм прививки можно представить следующей схемой:



Другим способом модификации хитозана был выбран синтез блок-сополимеров при ультразвуковой деструкции цепей полимера в растворе мономера. Из литературных данных известно, что механизм ультразвуковой деструкции полимеров носит радикальный характер. Для предотвращения рекомбинации образующихся макрорадикалов процесс деструкции хитозана проводили в присутствии гидрохинона (рис. 5). Видно, что под действием ультразвука происходит шестикратное падение вязкости в течении 15-20 минут. Расчеты показывают, что степень полимеризации хитозана к этому времени составляет величину порядка 130, что в ~ 2.3 раза ниже, чем у гибкоцепного полистирола, для которого она достигает 300. Эти данные находятся в полном соответствии с положением о том, что жесткие вытянутые цепи претерпевают более глубокую деструкцию по сравнению с макромолекулами, находящимися в состоянии статистического клубка. При этом общее количество радикалов, образующихся при деструкции цепей хитозана, соответствует распаду 1×10^{-4} моль/л инициатора ДАК за то же время, что послужило обоснованием возможности синтеза блок-сополимеров.

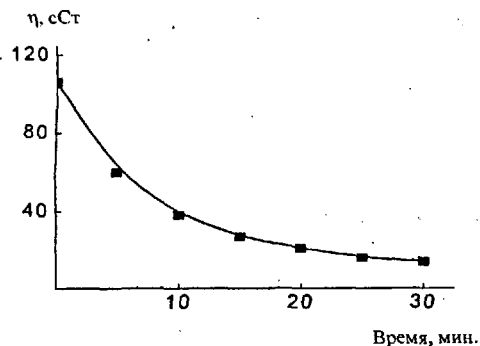


Рис. 5. Изменение вязкости в процессе ультразвуковой деструкции 3%-го раствора хитозана в присутствии 0.01 мас.% гидрохинона, 273-275 К.

Была проведена серия опытов по полимеризации N-винилпирролидона и еще одного водорастворимого мономера метакрилового ряда, используемого для синтеза катионоактивных флокулянтов - диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ). В обоих случаях наблюдали увеличение массы выделенного из реакционной смеси полимера по сравнению с массой исходного хитозана. Показано, что через 15 мин.

после начала облучения глубина превращения ДМАЭМ достигает 55%, ВП - 60% и далее не изменяется. При этом происходит повышение характеристической вязкости продукта реакции по сравнению с характеристической вязкостью деструктированного хитозана, что иллюстрируется данными по полимеризации ВП (рис. 6). Увеличение характеристической вязкости в ~ 1.5 раза подтверждает образование блок-сополимера. Были определены оптимальные концентрации ХТЗ и ДМАЭМ, значения вязкости реакционной среды, природа растворенного газа, необходимые для достижения наибольшего выхода блок-сополимера (до 99%). Несмотря на высокий выход последнего во всех опытах глубина превращения мономера в условиях проведенных экспериментов не превышала 60%.

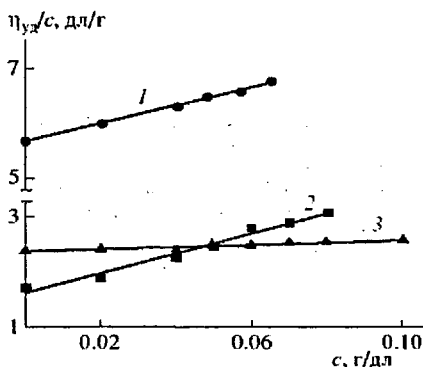


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера: 1 - исходный хитозан, 2 - хитозан после ультразвуковой деструкции в течение 15 мин, 3 - продукт реакции.

Выделение и идентификация привитых и блок-сополимеров

Методами экстракции, турбидиметрического титрования и ИК-спектроскопии доказывали образование привитых и блок-сополимеров. В предварительных экспериментах было установлено время, необходимое для полного разделения гомополимеров ПВП (ПАА) и хитозана из механической смеси, которое составило 36-40 ч. В ИК-спектрах продуктов полимеризации, отмытых от гомополимеров на аппарате Сокслетта, присутствуют полосы, соответствующие колебаниям функциональных групп хитозана. В спектре привитого сополимера ХТЗ-АА полоса при 1636 см^{-1} (амид 1 хитозана) смещается в область 1667 см^{-1} ; кроме того, имеет место смещение полос в области $1229-915 \text{ см}^{-1}$. В сополимере появляется

полоса поглощения $\nu=1955 \text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний карбонильной группы амида. В ИК-спектре привитого сополимера ХТЗ-ВП появляется полоса поглощения карбонильной группы ПВП в области 1670 см^{-1} .

При доказательстве образования привитых и блок-сополимеров методом турбидиметрического титрования сравнивали зависимость оптической плотности от объема добавленного осадителя для специально приготовленного раствора смеси гомополимеров и раствора продукта синтеза. В первом случае наблюдаются две ступени, отвечающие раздельному осаждению хитозана и ПАА (ПВП, ПДМАЭМ), в то время как во втором случае фиксировали один переход, что говорит об образовании привитого (блок-) сополимера АА (ВП, ДМАЭМ) и хитозана (рис. 7).

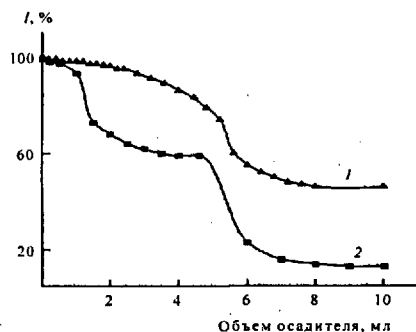


Рис. 7. Зависимость процента светопропускания растворов осажденного продукта полимеризации АА в присутствии хитозана (1) и смеси хитозан- ПАА (1:1)(2) от объема добавленного осадителя - ацетона. Концентрация полимера 0.5 мас.%, 293 К.

Были определены степень (СП,%) и эффективность (ЭП,%) прививки ВП и АА на хитозан:

$$СП = \frac{m_{\text{привполимер}} - m_{\text{хтз}}}{m_{\text{хтз}}} \times 100$$

$$ЭП = \frac{m_{\text{привполимер}} - m_{\text{хтз}}}{m_{\text{привполимер}} - m_{\text{хтз}} + m_{\text{гомополимера}}} \times 100$$

где $m_{\text{привполимер}}$ – масса сополимера в пробе, $m_{\text{хтз}}$ – масса хитозана в пробе, $m_{\text{гомополимера}}$ – масса гомополимера (ПВП или ПАА), экстрагированного из пробы.

Из данных табл. 1 следует, что степень прививки изменяется от 15 до 135%, а эффективность прививки – от 55 до 98% при увеличении отношения $[ВП]:[хитозан]$. Степень и эффективность прививки АА на хитозан существенно зависят от pH среды и соотношения реагентов, достигая при оптимальных значениях последних 90% и 60% соответственно (табл. 2).

Таблица 1.

Привитая полимеризация ВП на хитозан. ($[Хитозан]=0.12$ осново-моль/л, $[CH_3COOH]=0.3$ моль/л, $[(NH_4)_2S_2O_8]=4 \times 10^{-3}$ моль/л, 333 К)

Соотношение $v[ВП]:v[ХТЗ]$	Степень прививки, мас.%	Эффективность прививки, мас.%
0.25 : 1	15	55
1 : 1	50	80
4 : 1	135	98

Таблица 2.

Степень и эффективность прививки при привитой полимеризации АА на хитозан в зависимости от соотношения реагентов и pH среды

Соотношение $v[АА]:v[ХТЗ]$	pH	Степень прививки, мас.%	Эффективность прививки, мас.%
3:1	4.2	37	46
3:1	3.5	23	17
2:1	5.8	17	33
3:1	5.5	60	54
4:1	5.8	90	60

В работе методами поступательной диффузии и вискозиметрии впервые были определены гидродинамические и молекулярные характеристики полученных привитых сополимеров хитозана с акриламидом (табл. 3). Данные, полученные с использованием обоих методов, находятся в хорошем соответствии между собой.

Таблица 3.

Гидродинамические и молекулярные характеристики хитозана и его сополимеров с акриламидом

№	Состав мономерной смеси [AA]:[хитозан], моль/осново-моль	$D \times 10^7$, см ² /с	$[\eta]$, см ³ /г	$M_{Dn} 10^{-3}$, г/моль	$R_h 10^8$, см	$\rho_{ср}$, г/см ³	Содержание N по Кьельдалю
1	Хитозан	1.15±0.05	650	120	200	0.006	7.87 теор.
2	[AA]:[хитозан]= 1	0.98±0.03	400	320	230	0.010	8.78
3	[AA]:[хитозан]= 2	0.77±0.02	420	630	300	0.009	13.52
4	[AA]:[хитозан]= 3	0.85±0.01	380	520	270	0.011	14.93

Из табл. 3 видно, что ММ сополимеров в несколько раз превосходят ММ исходного хитозана. Вместе с тем, значения характеристической вязкости сополимеров существенно меньше, чем для полисахарида. Это связано с большей внутриклубковой плотностью сополимерных макромолекул, что подтверждают проведенные нами оценки. Для отделения привитых цепей ПАА проводили гидролиз хитозановой части сополимеров. В результате гидролиза (в таблице это иллюстрируется для образца №4) было обнаружено, что привитые ветви ПАА имеют средневязкостную ММ $\sim 9.0 \times 10^4$, т.е. в среднем на макромолекулу хитозана прививается не менее 4-5 цепей ПАА. Средний гидродинамический радиус каждой из них превышает таковой для хитозана $\sim$ в 1.5 раза, т.е. клубки привитых цепей существенно перекрываются между собой и хитозаном. Результатом является отмеченное выше увеличение внутриклубковой плотности макромолекул привитого сополимера по сравнению с исходным хитозаном. Наблюдаемая зависимость гидродинамического радиуса от молекулярной массы близка к линейной: $y = 0,267x + 134,19$ ($R^2 = 0,9899$ при $n=5$).

Исследование физико-механических свойств пленок на основе сополимеров хитозана и его смесей с гомополимерами

На основе смесевых композиций ХТЗ с ПВП (ПАА), привитых сополимеров ХТЗ-ВП, ХТЗ-АА, а также смесей ХТЗ-АА с ХТЗ, ПАА методом полива на подложки различной природы были получены пленки. Результаты исследования раз-

рывной прочности и величины предельной деформации полученных пленок представлены в табл. 4, 5.

Таблица 4.

Физико-механические свойства пленок модифицированного хитозана, полученных из водных растворов CH_3COOH (рН 3.8)

Состав пленки	$v[\text{ПВП}]:v[\text{ХТЗ}]$	σ , МН/м ²	ϵ , %
Смесь гомополимеров	0.1	66.6	10
	0.25	88.2	12
	0.4	68.6	12
	4	32.3	15
Привитые сополимеры ХТЗ-ВП	0.25	42.1	70
	1	35.3	45
	4	32.3	35
Хитозан ПВП	-	31.4	8-10
	-	8.8	-

Таблица 5.

Физико-механические свойства пленок привитых сополимеров хитозана и АА, привитых сополимеров и ПАА, смесей гомополимеров хитозана и ПАА.

Материал	$v[\text{ПАА}]:v[\text{ХТЗ}]$	рН	σ , МН/м ²	ϵ , %
ПАА	-	-	86.0	60
Хитозан	-	4.2	31.0	10
Смесь привитых сополимеров ХТЗ-АА с ПАА	0.3	4.2	14.5	8
	1.0	4.2	23.2	22
	2.0	4.2	45.8	9
	3.0	4.2	39.3	33
	4.6	4.2	28.8	22
	4.6	5.5	62.0	19
Смесь гомополимеров ПАА и хитозана	0.5	-	14.0	15
	1.0	-	16.0	10
	2.5	-	24.0	15
	4.0	-	10.0	10
Привитые сополимеры ХТЗ-АА	1.0	4.2	9.6	19
	3.0	4.2	57.0	23
	4.0	4.2	58.0	22
	4.0	5.5	34.4	30

Пленки на основе смесей хитозана с ПВП и привитых сополимеров ХТЗ-ВП, ХТЗ-АА имеют улучшенные физико-механические показатели по сравнению с пленками из чистого хитозана. Величина разрушающего напряжения возрастает в 3 раза для смесей гомополимеров ХТЗ с ПВП, для пленок ХТЗ-АА возрастает с увеличением содержания ПАА в сополимере. Относительное удлинение при разрыве увеличивается до 15% для смесей гомополимеров ХТЗ с ПВП и существенно больше (до 70%) для привитых сополимеров ХТЗ-ВП против 8-10% для хитозана. Следует отметить, что пленки на основе смесей хитозана с ПАА имеют низкий уровень свойств, что связано с образованием полиэлектролитного комплекса (ПЭК). Так при $v[\text{ПАА}]:v[\text{ХТЗ}] > 3$ система расслаивалась с выделением осадка белого цвета. Используя сополимеры ХТЗ-АА вместо ПАА, можно получить высококачественные пленки на основе смесевых композиций ХТЗ-АА - хитозан, ХТЗ-АА – полиакриламид с удовлетворительными физико-механическими показателями, т.к. привитые цепи создают стерические препятствия, для образования ПЭК. Изменяя соотношение компонентов в смесях, можно в широких пределах варьировать свойства пленок.

Для повышения пласто-эластических свойств в полимерный материал вводят пластификаторы. В качестве пластификатора нами был использован глицерин, который широко применяется в случае полисахаридов. Было показано, что наибольшая пластичность (78%) в сочетании с прочностью (36 МН/м²) пленок на основе хитозана наблюдается при содержании глицерина 20% по сравнению с чистым хитозаном, относительное удлинение при разрыве увеличивается ~ в 5 раз.

Растворимость хитозана в кислых водных средах обеспечивает получение качественных пленок. При этом сохраняется растворимость готовых пленок в воде, что в ряде случаев является их недостатком. Для повышения устойчивости хитозановых пленок к растворителям проводят их модификацию сшивающим реагентом, в частности, глutarовым альдегидом, диизоцианатами. Применение последних приводит к повышению хрупкости и жесткости материала. Нами в качестве сшивающего реагента впервые был использован лактам ϵ -аминокапроновой кислоты. Образующаяся при этом редко сшитая трехмерная сетка обеспечивает

потерю растворимости готовых пленок, однако прочностные и деформационные свойства остаются на высоком уровне ($\sigma = 80 \text{ МН/м}^2$, $\varepsilon = 48\%$). Также было отмечено, что свойства пленок существенно зависят от природы подложки, на которой они формируются. Изменение физико-механических свойств пленок связано с изменением надмолекулярной структуры привитых сополимеров ХТЗ-АА, ХТЗ-ВП, а также смесевых композиций полимеров по сравнению с хитозаном. Известно, что хитозан характеризуется достаточно высокой степенью кристалличности (до 40-50%). Данные рентгенографического анализа показывают, что для сополимеров ХТЗ-АА степень кристалличности по сравнению с хитозаном снижается с 44% до 19%. Пленки привитых сополимеров ХТЗ-ВП имеют аморфную структуру (рис. 8), в результате чего и наблюдается повышение деформации до 70% (табл. 4).

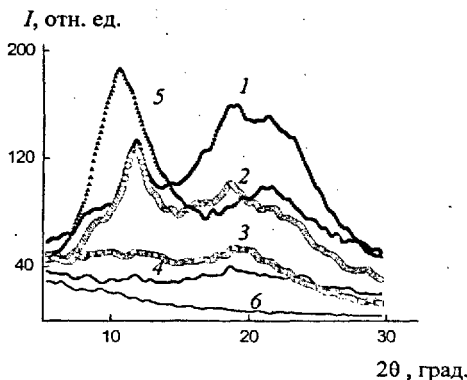


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы пленок хитозана, полученных из водно-уксусно-кислых растворов: 1 – хитозан, (рН пленкообразующего раствора 3.8); 2 – смесь гомополимеров [хитозан]:[ПВП] = 1.0:0.25 осново-моль (рН пленкообразующего раствора 3.8); 3, 4 – привитый сополимер ХТЗ-ВП (1:1 и 0.25:1 осново-моль соответственно); 5 – ПВП; 6 – кювета без пленки.

Данные атомно-силовой микроскопии находятся в хорошем соответствии с данными рентгенографического анализа, что иллюстрируется на примере смесевой композиции гомополимеров хитозана и ПВП и привитых сополимеров ХТЗ-ВП. Для пленок хитозана характерен зернистый тип структуры с диаметром зерен $\sim 70 \text{ нм}$ (рис. 9). В пленках модифицированного хитозана в обоих случаях зернистая структура сохраняется, однако размер зерен возрастает до $\sim 180 \text{ нм}$ и 450 нм соответственно.

Совокупность полученных результатов позволяет разрабатывать рецептуры лечебных и защитных покрытий с заданным комплексом физико-механических свойств целевого назначения. Вместе с тем, если говорить об использовании пленочных материалов в медицине, то необходимо располагать данными по их влагопоглощающей и газопроницаемой способности. Установлено, что для сополимеров хитозана и ВП предельное влагопоглощение достигает 1200%, для смесевых композиций при соотношении компонентов 1:0.25 осново-моль - 600%, тогда как для гомополимера хитозана предельное влагопоглощение составляет ~200%.

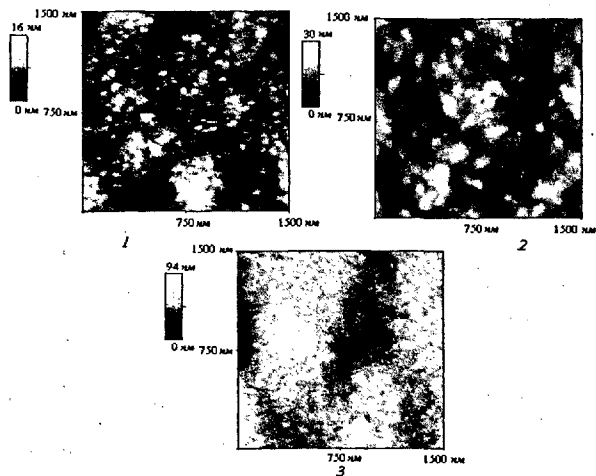


Рис. 9. Топография поверхности пленки хитозана (1), смеси гомополимеров ХТЗ и ПВП = 1:1 осново-моль (2), привитого сополимера ХТЗ-ВП (1:1 осново-моль) (3).

Исследование газопроницаемости пленок выполнено с использованием многокомпонентной стандартизированной газовой смеси: CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 . Пленки, в которых хитозан находится в виде уксусно-кислой соли, газонепроницаемы. При удалении CH_3COOH формировались микропоры и пленки становились газопроницаемыми (табл. 6), состав композиций хитозан – ПВП не оказывал большого влияния на селективность газопроницаемости.

Таблица 6.

Газопроницаемость пленок на основе хитозана и его смесей с ПВП

Пленки	Газопроницаемость, %				
	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
хитозан	96.4	94.1	97.4	100	100
хитозан:ПВП= 40:60 мол.%	98.2	96.1	97.4	100	100
хитозан:ПВП= 20:80 мол.%	99.1	97.1	97.4	100	100

Таким образом, реализуется возможность создания на основе хитозана и его модифицированных форм материалов с регулируемым комплексом свойств, предъявляемых к перевязочным материалам однослойного и многослойного типа.

Исследование гидрогелей на основе сополимеров хитозана с акриламидом и смесевых композиций хитозана с поливинилпирролидоном

Были получены гидрогели на основе сополимеров акриламида с хитозаном, смеси гомополимеров поливинилпирролидона с хитозаном с использованием в качестве сшивающих агентов глутарового альдегида (ГА) и N,N-метилен-бис-акриламида (МБАА), а также, впервые, диазида терефталевой кислоты (ДАТФ). Формирование трехмерной сетки гелей проходило либо по конденсационному механизму (ДАТФ, ГА) при участии функциональных групп хитозана, либо в результате “сшивания” прививаемого при радикальной полимеризации на полисахарид винилового мономера (МБАА). Выявлено, что полученные гидрогели являются pH- и термочувствительными (рис. 10, 11). Видно, что гель, сшитый ДАТФ, сильно набухает в сильноокислой среде, при последовательном увеличении pH набухание уменьшается, и при $pH \geq 6.86$ теряется растворимость хитозана и гель коллапсирует. Влияние pH среды связано с эффектом протонирования аминогруппы: чем сильнее она протонирована, тем сильнее отталкивание одноименно заряженных функциональных групп, приводящее к уменьшению межцепного взаимодействия и усилению сольватации ионов, а, следовательно, тем сильнее набухание. Из рис. 11 видно, что предельная степень набухания сильно зависит от температуры.

На примере актовегина и дигидрокверцетина в модельных условиях показана способность полученных гелей связывать и пролонгированно выделять лекарственные вещества.

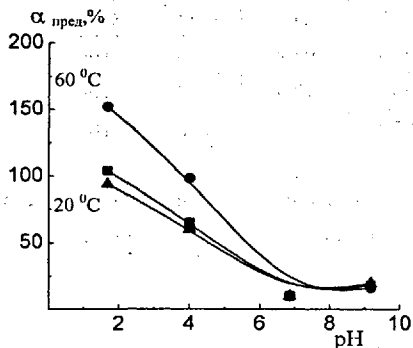


Рис. 10. Зависимость предельной степени набухания ($\alpha_{\text{пред}}$) геля на основе ХТЗ, сшитого ДАТФ, от pH среды (буферный раствор) при различных температурах. $[\text{ДАТФ}]/[\text{ХТЗ}] = 0,05$; $[\text{ДО}] = 1,68 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{УК}] = 0,225 \text{ M}$.

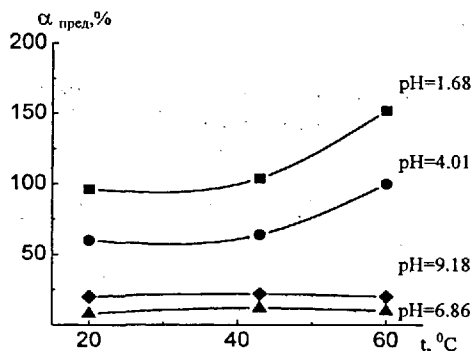


Рис. 11. Зависимость предельной степени набухания ($\alpha_{\text{пред}}$) геля на основе ХТЗ, сшитого ДАТФ, от температуры при различных pH среды (буферный раствор). $[\text{ДАТФ}]/[\text{ХТЗ}] = 0,05$; $[\text{ДО}] = 1,68 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{УК}] = 0,225 \text{ M}$.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучены температурная зависимость теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений гидрогелей на основе сополимера акриламида с хитозаном и N,N-метилден-бис-акриламида в качестве сшивающего агента и на основе смеси гомополимеров поливинилпирролидона с хитозаном и глутаровым альдегидом в качестве сшивающего агента, а также обезвоженных гидрогелей в области 85-350 K с погрешностью около 0.2%, определены температуры и энтальпии плавления свободной воды в гидрогелях. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T) - S^0(0)$, $G^0(T) - H^0(0)$ для области температур от $T \rightarrow 0$ до 330 K. Сопоставление результатов по энтальпии плавления закристаллизованной воды с мольной энтальпией плавления чистой воды позволило сделать заключение о наличии воды, "связанной" с полимером. Расчеты показывают, что в гидрогеле хитозан-ПВП ее количество составляет 2 мас.%, а в хитозан-АА — 11 мас.%. Такое различие в содержании "связанной" воды, по-видимому, обусловлено особенно-

стями структуры рассматриваемых гидрогелей. В случае гидрогеля хитозан-ПВП возможна более плотная упаковка макромолекул в результате механического переплетения линейных цепей ПВП и трехмерной сетки хитозана, сшитого глутаровым альдегидом. В случае гидрогеля хитозан-АА, образованного цепями привитых сополимеров хитозана с акриламидом, сшитых N,N-метилен-бис-акриламидом, образуется более рыхлая полимерная сетка. Привитые цепи ПАА препятствуют плотной упаковке макромолекул, выступая в качестве "распорок" между ними, и доля сольватированных цепей становится выше. Высокое содержание связанной воды в полиакриламидном геле обеспечивает его жизнестойкость (сохранение свойств) при многократных циклах «набухание-высыхание» (выполнено 5 циклов).

Флокулирующая способность хитозана и его сополимеров

Хитозан и его сополимеры были испытаны в качестве флокулянтов на модельной системе – 1% -ной дисперсии каолина в воде. Оказалось, что привитые и блок-сополимеры хитозана с АА и ДМАЭМ обладают лучшей флокулирующей способностью по сравнению с немодифицированным полисахаридом и широко применяемыми в настоящее время флокулянтами марки «Праестол». Положительный результат, полученный на модельных системах, послужил основанием для проверки действия сополимеров гибридной структуры на реальных объектах. Совместно с сотрудниками химической лаборатории отдела качества завода автомобильных агрегатов (ЗААг) г. Нижнего Новгорода были проведены лабораторные испытания флокулянтов на нефтесодержащих сточных водах. Установлено, что привитые сополимеры ХТЗ с АА эффективно работают в интервале pH 5.8-7.0 при концентрациях $\sim 10^{-4}\%$. Для повышения флокулирующего действия высокомолекулярных соединений был предложен модифицированный способ обработки дисперсий по методу «двойной добавки». На первой стадии очистки вводился катионоактивный сополимер хитозана, а затем, через определенный промежуток времени, второй - анионоактивный флокулянт, сополимер на основе метакриловой кислоты. При этом эффективность осаждения частиц повышалась за счет образования интерполимерных комплексов между катионитом, адсорбированным на частицах, и ли-

ненными макромолекулами анионита. Такую конструкцию можно уподобить «гроздьям на ветке». Степень очистки сточных вод достигала 99.8%, что в рамках производственного цикла обеспечивает сброс сточных вод с содержанием нефтепродуктов ниже уровня ПДК. Планируется провести опытно-промышленные испытания при очистке нефтесодержащих сточных вод во флотационных установках ЗААг новыми флокулянтами.

Совместно с Сормовской водозаборной станцией г. Нижнего Новгорода проводились испытания флокулянтов при очистке образцов речной воды. Было обработано 5 образцов речной воды, отличающейся, в основном, показателем мутности: 2.9; 1.9; 1.6; 1.5. В некоторых случаях для очистки воды добавляли незначительные количества коагулянта $Al_2(SO_4)_3$. Установлено, что хитозан эффективен уже при концентрации $5 \times 10^{-4}\%$, при этом образуются крупные хлопья, которые в течение 20 мин. оседают на стенках и дне сосуда. Показатель мутности существенно ниже предусмотренного ГОСТом (< 0.58 ; ГОСТ до 1.5 мг/дм^3). Такие показатели, как цветность и окисляемость, находятся на уровне ~ 30 и ~ 10 ед. соответственно. Применение модифицированного хитозана (частично сшитого, привитого) позволяет снизить эти показатели до ~ 20 , ~ 7 ед. соответственно. Таким образом, разработан новый высокоэффективный, экологически чистый флокулянт, который может быть использован в процессах водоподготовки и очистки нефтесодержащих сточных вод. На примере очистки промышленных стоков (г. Дзержинск) и стоков гальванических производств (завод «Петровского», г. Нижний Новгород) выявлена вторая функция разработанного флокулянта – сорбция ионов металлов: Cr^{3+} , Cu^{2+} , $Fe^{(3+,2+)}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

ВЫВОДЫ

1. Получены привитые сополимеры хитозана с акриламидом и N-винилпирролидоном с различной степенью и высокой эффективностью прививки. Установлено влияние концентрации реагентов, инициатора, температуры и pH среды на скорость и эффективность прививки. Калориметрически опреде-

- лены энтальпии полимеризации и гидролиза N-винилпирролидона: -70.0 ; -28.0 ; кДж/моль соответственно.
2. Впервые определена молекулярная масса привитых цепей полиакриламида вискозиметрическим методом, путем их отщепления от хитозана посредством гидролиза. Установлена аномально высокая зависимость молекулярной массы от соотношения реагентов в реакционной смеси.
 3. Методами поступательной диффузии и вискозиметрии показано, что макромолекулы сополимеров хитозана с акриламидом в растворе ($0.33 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.3 \text{ M NaCl}$) имеют большую внутриклубковую плотность ($\rho_{\text{cp}} = 0.010 \text{ г/см}^3$) по сравнению с макромолекулами хитозана ($\rho_{\text{cp}} = 0.006 \text{ г/см}^3$).
 4. Синтезированы блок-сополимеры хитозана с N-винилпирролидоном (диметиламиноэтилметакрилатом) при ультразвуковом воздействии на полимерно-мономерную смесь. Глубина превращения мономеров не превышала 60% при выходе блок-сополимера 99%.
 5. Пленки на основе привитых сополимеров хитозана с N-винилпирролидоном (акриламидом), смесей хитозана с поливинилпирролидоном характеризуются повышенной прочностью, пластичностью и влагопоглощением по сравнению с чистым полисахаридом (величина разрушающего напряжения достигает $\sim 88 \text{ МН/м}^2$, относительная деформация $\sim 70\%$). Увеличение пластичности обусловлено уменьшением степени кристалличности полимера;
 6. Получены гидрогели на основе смесей хитозана с поливинилпирролидоном и сополимеров хитозана с акриламидом с регулируемым влагоудерживанием (до 500 г воды на 1 г сухого геля). Калориметрически изучены температурные зависимости теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений гидрогелей, определено соотношение свободной и связанной воды в них, рассчитаны термодинамические функции гидрогелей $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области температур от $T \rightarrow 0 \text{ К}$ до 330 К.
 7. Разработана рецептура гипоаллергенного, газопроницаемого материала для закрытия ран различной этиологии на основе смеси хитозана с поливинилпирролидоном и

сополимеров хитозана с акриламидом. Термодинамическая устойчивость полимерной смеси доказана калориметрическим методом.

8. На основе привитых сополимеров хитозана с акриламидом разработан новый катионный флокулянт для очистки нефтесодержащих сточных вод; его эффективность существенно возрастает при использовании в паре с сополимерами метакриловой кислоты (анионный компонент).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Извозчикова В.А., Пастухова Н.В., Рябов С.А., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Мочалова А.Е. Флокулирующая способность хитозана и его производных в смеси с анионоактивными флокулянтами // Журн. прикл. химии. - 2003. - Т. 76, вып.11. - С. 1834-1836.
2. Мочалова А.Е., Извозчикова В.А., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д. Синтез гибридных сополимеров хитозана с диметиламиноэтилметакрилатом, структура и свойства // Вестник ННГУ. Серия "Химия". - 2004. - вып.1(4). - С. 117-122.
3. Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Кирьянов К.В., Дроздов Ю.Н., Прусакова И.И. Структура и свойства привитых сополимеров и смесей гомополимеров винилпирролидона и хитозана // Высокомолек. соед. Сер. А. - 2005. - Т. 47, № 6. - С. 990-999.
4. Мочалова А.Е., Заборщикова Н.В., Князев А.А., Смирнова Л.А., Извозчикова В.А., Медведева В.В., Семчиков Ю.Д. Привитая полимеризация акриламида на хитозан: структура и свойства сополимеров // Высокомолек. соед. Сер. А. - 2006. - Т. 48, № 9. - С. 1588-1594.
5. Андриянова Н.А., Мочалова А.Е. Синтез блок- и привитых сополимеров хитозана с (мет)акрилатами. Структура и свойства // IV Всерос. конф. молодых ученых.: Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии.: Тез. докл., Саратов, 2003. - С. 202.
6. Извозчикова В.А., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Мочалова А.Е., Пастухова Н.В., Андриянова Н.А. Синтез, структура и свойства композиций на основе хи-

- тозана и синтетических полимеров // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.: Тез. докл., Казань, 2003. - С. 170.
7. Мочалова А.Е., Извозчикова В.А., Смирнова Л.А., Рябов С.А., Андриянова Н.А. Коллоидно-химические аспекты создания композиционных материалов на основе хитозана, модифицированного (мет)акрилатами // II Межд. конф.: Успехи коллоидной химии и физико-химической механики.: Тез. докл., Минск, 2003. - С.207.
 8. Мочалова А.Е., Извозчикова В.А., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д. Синтез и свойства водорастворимых композиций на основе хитозана модифицированного (мет)акрилатами // III Всеросс. Каргинская. конф.: Полимеры –2004.: Тез. докл., Москва. МГУ, 2004. - Т.1. - С. 111.
 9. Мочалова А.Е., Андриянова Н.А., Кряжев Д. В. Новые композиционные материалы на основе хитозана и (мет)акрилатов // 8-ая Международная Пушкинская школа-конф. молодых ученых: "Биология - наука XXI века".: Тез. докл., Пушкино, 2004. - С.270.
 10. Мочалова А.Е., Быкова Т.А., Смирнова Н.Н., Смирнова Л.А. Калориметрическое изучение гидрогелей на основе хитозана в области от $T \rightarrow 0$ К до 350 К // Всерос. науч. симпозиум по термохимии и калориметрии.: Тез. докл., Н.Новгород, 2004. - С.119.
 11. Кирьянов К.В., Андриянова Н.А., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А. Калориметрическое изучение модификации хитозана виниловыми мономерами // Всерос. науч. симпозиум по термохимии и калориметрии.: Тез. докл., Н.Новгород, 2004. - С.189.
 12. Мочалова А.Е., Заборщикова Н.В. Привитая полимеризация винилпирролидона и акриламида на хитозан, структура и свойства композиций на их основе // 9-я Нижегородская сессия молодых ученых.: Тез. докл., "Голубая Ока", 2004. - С. 39.
 13. Мочалова А.Е., Князев А.А., Никищенкова Л.В., Смирнова Л.А., Извозчикова В.А. Синтез и свойства гидрогелей на основе хитозана и виниловых мономеров // 11-ая Международная конф. студентов и аспирантов.: Синтез, исследование

свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений.: Тез. докл., Казань, 2005. - С. 251.

14. Федосеева Е.Н., Мочалова А.Е. Полифункциональные свойства хитозана и его производных как флокулянтов, коагулянтов и сорбентов // Санкт-Петербургская конф. молодых ученых.: Современные проблемы науки о полимерах.: Тез. докл., Санкт-Петербург, 2006. - Ч. 3. - С. 80.

Подписано в печать 28.09.2006. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Зак. 1394. Тир. 100.

Типография Нижегородского госуниверситета.
Лиц. ПД № 18-0099 от 04.05.2001.
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.

