

*На правах рукописи*



**ГОРЮНОВА ПОЛИНА ЕВГЕНЬЕВНА**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ  
НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА**

1.4.4. – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета  
Федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Маркин Алексей Владимирович**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физической химии  
химического факультета Федерального  
государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Национальный  
исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Успенская Ирина Александровна**  
доктор химических наук, доцент, профессор  
кафедры физической химии химического  
факультета Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения высшего  
образования «Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва)

**Варфоломеев Михаил Алексеевич**  
кандидат химических наук, доцент, заведующий  
кафедрой разработки и эксплуатации  
месторождений трудноизвлекаемых углеводородов  
Института геологии и нефтегазовых технологий  
Казанского федерального университета (г. Казань)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова Российской  
академии наук (ИНЭОС РАН)

Защита диссертации состоится «11» ноября 2021 г. в 10.00 на заседании  
диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО  
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, г. Нижний Новгород,  
пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/1146> и в  
фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

За последнее время в мире возрос интерес к разработке альтернатив синтетическим полимерам, а именно к возобновляемым природным материалам, которые получили широкое распространение благодаря своей нетоксичности, биосовместимости и биоразлагаемости. Кроме того, использование биополимеров является одним из способов минимизации отходов производства и получения ценных соединений с уникальными свойствами, применимых в различных областях промышленности.

Среди возобновляемых природных полимеров особое место занимают полисахариды, в частности хитин и его деацетилированное производное – хитозан. Практически неограниченные и возобновляемые сырьевые ресурсы, полимерная природа, универсальность и высокая химическая активность определяют перспективы использования хитозана. Комплекс уникальных химических, экологических и физиологических свойств полисахарида делают его ценным материалом для применения в целлюлозно-бумажной, легкой, пищевой промышленности, медицине, а также в процессах очистки сточных вод. Однако для масштабного внедрения хитозана в производстве необходима его модификация, что связано с показателями его физико-химических свойств.

Высокая реакционная и комплексообразующая способность функциональных групп хитозана позволяют сочетать его с различными биологически активными веществами и синтетическими полимерами. Создание композиций на основе хитозана и акриловых мономеров (поли-(2-этилгексилакрилат)) могут обеспечить разработку новых биоразлагаемых материалов, используемых в виде сырья для изготовления лакокрасочных покрытий, защитных пленок, а также пластификаторов для модификации чувствительных к давлению клеев. Сочетание свойств хитозана с биосовместимыми полиэфирами (полилактидом) способствует получению материалов медицинского назначения с высокими антибактериальными свойствами и улучшенными физико-механическими характеристиками. Синтезированные сополимеры могут найти свое применение в качестве лекарственных средств-носителей пролонгированного действия для предотвращения развития токсических, воспалительных и аллергических реакций в клетках и тканях.

Таким образом, модификация хитозана перспективна для создания новых биокомпозитных продуктов с известным целевым назначением, а изучение и накопление термодинамических характеристик композиций на основе полисахарида позволяет получать практически важные закономерности изменений свойств от их состава.

В литературе имеются данные о термодинамических свойствах хитозана, полилактида и поли(2-этилгексилакрилата), полученные методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии и калориметрии сгорания. В частности, изучены температурные зависимости теплоемкостей, выявлены возможные фазовые и физические переходы, получен

комплекс стандартных термодинамических функций в широком интервале температур, определены термохимические характеристики сгорания и образования веществ.

Настоящее исследование посвящено комплексному калориметрическому исследованию стандартных термодинамических и теплофизических свойств сополимеров на основе хитозана.

Диссертационная работа выполнялась при финансовой поддержке Проектной части Госзадания № 4.1275.2014/К и Базовой части Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ № 0729–2020–0039.

### **Цель и задачи работы**

Целью настоящей работы являлось комплексное исследование стандартных термодинамических свойств сополимеров на основе хитозана в широком диапазоне температур; получение и анализ качественных и количественных зависимостей изменений свойств от состава и структуры соединений.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- экспериментальное изучение температурных зависимостей теплоёмкостей сополимеров хитозана с полилактидом и поли(2-этилгексилакрилатом) в интервале температур 6 – 350 К методом адиабатической вакуумной калориметрии и их теплофизических характеристик в области 350 – 500 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии;
- выявление в указанной области температур возможных фазовых и физических переходов, определение и физико-химическая интерпретация их термодинамических характеристик;
- расчёт стандартных термодинамических функций: теплоёмкости  $C_p^\circ$ , энтальпии  $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ , энтропии  $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$  и функции Гиббса  $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$  в области температур от  $T \rightarrow 0$  до 350 К;
- определение энергии сгорания сополимеров хитозана в стеклообразном состоянии методом калориметрии сгорания при температуре  $T = 298.15$  К;
- расчёт стандартных энтальпий сгорания и термохимических параметров образования сополимеров на основе хитозана при  $T = 298.15$  К;
- сравнительный анализ термодинамических характеристик; получение их качественных и количественных зависимостей от состава и структуры сополимера.

### **Научная новизна**

В настоящей работе впервые методом адиабатической вакуумной калориметрии изучены температурные зависимости теплоёмкостей блок-сополимеров хитозана с полилактидом и привитого сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом) в интервале температур 6 – 350 К, а также их теплофизические характеристики в области 350 – 500 К методом

дифференциальной сканирующей калориметрии. Термическая устойчивость исследуемых образцов была определена методом термогравиметрического анализа.

В изученном диапазоне температур для всех исследуемых сополимеров наблюдается расстеклование, определены и проанализированы его термодинамические характеристики. Получен комплекс стандартных термодинамических функций, включающий энтальпии, энтропии и энергии Гиббса нагревания, в области температур от  $T \rightarrow 0$  до 350 К для различных физических состояний. Методом калориметрии сгорания определены энергии сгорания и рассчитаны стандартные термохимические характеристики образования сополимеров при температуре  $T = 298.15$  К.

На основании экспериментальных и литературных данных сделан вывод, что создание сополимеров на основе хитозана, полилактида и поли(2-этилгексилакрилата) приводит к закономерному изменению их физико-химических характеристик. Установлены практически важные зависимости «термодинамическое свойство – состав», позволяющие прогнозировать свойства еще неизученных сополимеров. Большая часть выводов и заключений о влиянии состава и структуры сополимеров на их термодинамические свойства сделаны впервые.

### **Практическая ценность**

Все полученные в работе данные о термодинамических свойствах сополимеров на основе хитозана определены впервые и представляют собой справочные величины, которые могут быть использованы для расчета технологических и теплофизических процессов с их участием, а также при разработке новых путей синтеза и исследовании свойств материалов, обладающих потенциальными возможностями практического применения.

Полученный массив количественных экспериментальных и расчетных данных может быть использован в качестве иллюстраций в соответствующие разделы курса физической химии, а также при подготовке лекций и практических занятий фундаментального и прикладного характера.

### **На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах**

### **Личный вклад автора**

Диссертантом проведен поиск и анализ литературных данных, выполнены все экспериментальные исследования по определению термодинамических и теплофизических свойств изученных соединений, проведены все необходимые расчеты, обработка и интерпретация полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

## **Апробация работы**

Основные результаты настоящей работы были представлены и обсуждены на XL Национальном конгрессе по калориметрии, термическому анализу и прикладной термодинамике [AICAT–2018] (г. Пиза, Италия, 2018 г.), XXIV Международной конференции молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2017 г.), 12<sup>й</sup> Международной конференции молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2016 г.), XX Международной конференции по химической термодинамике в России [RCST – 2015] (г. Нижний Новгород, 2015 г.), XVII, XVIII, XXI Всероссийских конференциях с международным участием молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2014, 2015, 2018 гг.), а также XXII Нижегородской сессии молодых ученых (г. Нижний Новгород, 2017 г.).

## **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликованы **4** статьи, 3 из которых – в журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования Web of Science и Scopus, и **9** тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа изложена на **152** страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора сведений литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка цитируемой литературы (**184** наименования) и приложения. Работа включает **41** рисунок, **38** таблиц в основном тексте, а также **8** таблиц в приложении.

## **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Выполненное исследование соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки) и критериям 9–14 Положения о присуждении ученых степеней.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ГЛАВА 1. ХИТИН/ХИТОЗАН, ПОЛИЛАКТИД, ПОЛИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТ): ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ, ПРИМЕНЕНИЕ (обзор сведений литературы)

В первой главе диссертационной работы обобщены сведения о свойствах хитозана, полилактида и поли(2-этилгексилакрилата), методах их синтеза, способах модификации, а также применении в различных областях науки и производства. Кроме того, особое внимание уделено термодинамическим и теплофизическим свойствам хитозана, полилактида и поли(2-этилгексилакрилата), полученным по данным прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, калориметрии сгорания и термогравиметрического анализа. Для всех полимеров представлены температурные зависимости теплоемкостей, комплекс стандартных термодинамических функций для широкого интервала температур, а также значения термохимических характеристик образования соединений в стеклообразном состоянии при  $T = 298.15$  К.

В результате анализа рассмотренных литературных источников сделан вывод о том, что хитозан обладает многими функциональными свойствами, однако сравнительное улучшение физико-химических характеристик материалов на его основе могут быть достигнуты путем модификации биополимера, что позволяет расширить область его применения.

Благодаря высокой активности функциональных групп, хитозан может быть легко подвергнут химическим модификациям, при этом, не нарушая его степени полимеризации. Изменение структуры хитозана осуществляется с помощью физических или химических процессов, таких как получение смесевых композиций на его основе, реакции с участием функциональных групп и сополимеризация с синтетическими мономерами.

В результате систематических исследований для всех рассмотренных веществ доказано, что термодинамические и теплофизические свойства зависят от структуры полимеров и способов их получения. Подобные сведения о точных характеристиках хитозана, полилактида и поли(2-этилгексилакрилата) необходимы для планирования и дальнейшей оптимизации процессов синтеза сополимеров на их основе.

Комплексное исследование сополимеров на основе хитозана с полилактидом и поли(2-этилгексилакрилатом) и выявление зависимостей термодинамических свойств от состава сополимера позволит использовать полученные данные для разного рода теплофизических и технологических расчетов, при планировании и проведении научных разработок синтеза и исследовании свойств перспективных материалов с заданными свойствами.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вторая глава диссертации включает описание используемой аппаратуры, методик измерений и методов обработки экспериментальных данных, а также краткую характеристику исследуемых сополимеров хитозана с полилактидом и поли(2-этилгексилакрилатом).

**Адиабатическая теплофизическая автоматизированная установка БКТ-3** (АОЗТ "Термис", п. Менделеево, Московская область) была использована для изучения теплоемкости веществ в области 6 – 350 К, а также определения характеристик их превращения. Схема калориметра представляет собой совокупность трех основных частей: миникриостат погружного типа, блок аналогового регулирования и компьютерно-измерительная система, при помощи которой измерения производятся автоматически. В качестве хладагентов использовали жидкие гелий и азот.

Калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана. Для измерения температуры ампулы с веществом используется железо-родиевый термометр сопротивления ( $R = 100 \text{ Ом}$ ). Чувствительность термометрической схемы  $1 \cdot 10^{-3} \text{ К}$ , аналого-цифрового преобразователя — 0.1 мкВ. Быстродействие компьютерно-измерительной системы — 10 измерений в секунду.

Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой калориметрической ампулы. Проверку надежности работы калориметра проводили путем измерения теплоемкости стандартных эталонных образцов (бензойной кислоты, меди особой чистоты). В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определить теплоемкость веществ с погрешностью около  $\pm (1.5 - 2) \%$  в интервале 6 – 17 К,  $\pm 0.5 \%$  в области 17 – 40 К и  $\pm (0.2 - 0.3) \%$  в интервале 40 – 350 К, температуры фазовых и релаксационных превращений – с погрешностью  $\pm 0.01 \text{ К}$ , энтальпии переходов – с погрешностью  $\pm 0.2\%$ .

**Дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока DSC 204 F1 Phoenix** (NETZSCH-Gerätebau, Германия) применяли для оценки термического поведения исследуемых сополимеров в области 350 – 500 К. Возможность использования небольших масс (несколько мг) при проведении эксперимента позволяет изучать физико-химические свойства соединений, синтез которых количественно ограничен.

Надежность работы калориметра была проверена путем определения температур и энтальпий плавления стандартных калибровочных образцов (индия, висмута, цинка, олова, дифенила, ртути, хлорида цезия и нитрата калия). Установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определять температуру фазовых переходов с погрешностью  $\pm 0.5 \text{ К}$ , энтальпии переходов –  $\pm 1\%$ .

Образцы измеряли со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин. В качестве продувочного газа был использован аргон высокой чистоты.

**Термогравиметрический анализатор TG 209 F1 Iris** (NETZSCH, Германия) был использован для получения информации о термической устойчивости исследуемых веществ. Изучаемые образцы загружались в алюминиевые ампулы, исследование проводилось в атмосфере аргона высокой чистоты. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Изменение массы веществ фиксировали с точностью до  $\pm 0.1$  мкг во всем диапазоне температур. Согласно стандартной методике ТГ-анализа за температуру начала разложения вещества принимали температуру, соответствующую потере массы  $\sim 2\%$ .

**Усовершенствованный калориметр сгорания В-08** (Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург) представляет собой прецизионную калориметрическую установку для определения энергии сгорания вещества в кислороде с точностью  $\pm 0.02\%$ .

Калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-1 ( $-\Delta_c U = 26432.4 \pm 1.9$  Дж/г при взвешивании на воздухе). Результаты были использованы для определения энергетического эквивалента калориметра  $W = 14805 \pm 3$  Дж/К.

Массы и энергии сгорания всех участвующих в процессе материалов определялись в серии предварительных измерений в условиях калориметрической бомбы. В качестве вспомогательного вещества в экспериментах по сгоранию использовался парафин, для поджига навески вещества – хлопчатобумажная нить.

#### **Методы обработки экспериментальных результатов.**

Экспериментальные значения теплоемкости в изученном интервале температур были сглажены с использованием экспоненциальных и полулогарифмических полиномиальных уравнений. Относительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости от усредненной кривой  $C_p^\circ = f(T)$  не превышало экспериментальной погрешности определения теплоемкости:  $\pm 2\%$  в области 6–15 К,  $\pm 0.7\%$  в интервале 15–40 К,  $\pm 0.5\%$  в области 40–350 К.

При измерении теплоемкостей сополимеров на основе хитозана обнаружено расстеклование, характеристики которого были определены по известным методикам. Для расчёта стандартных термодинамических функций полученные значения теплоемкости  $C_p^\circ$  экстраполировали от температуры начала измерений к 0 К с использованием предельного закона кубов Дебая. Расчёт энтальпии  $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$  и энтропии  $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$  проводили численным интегрированием зависимостей  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$ , соответственно; функцию Гиббса  $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$  вычисляли по уравнению Гиббса – Гельмгольца.

Стандартные энергия и энтальпия сгорания рассчитаны исходя из среднего значения экспериментально полученной энергии сгорания, молярной массы, с учетом поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов в соответствующих уравнениях.

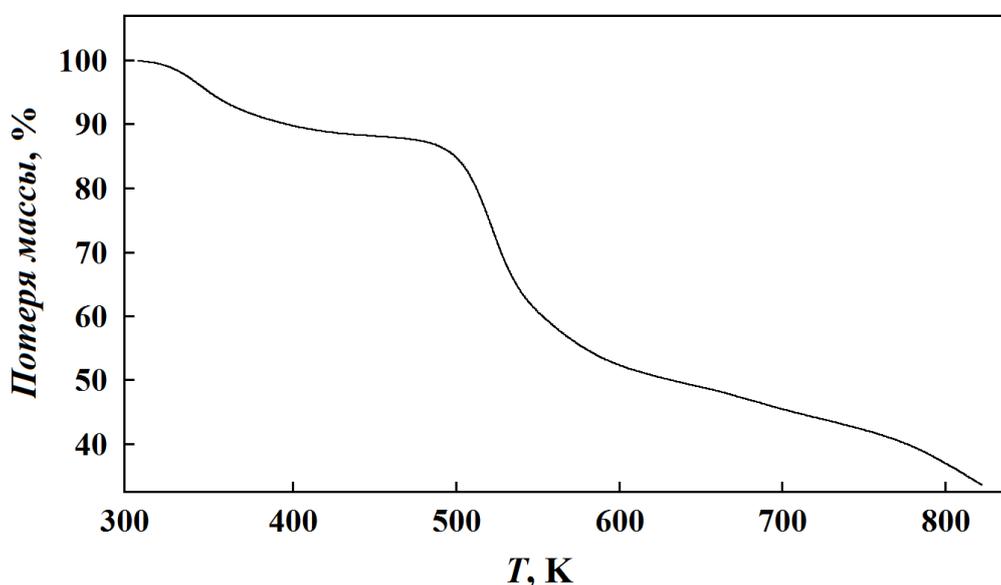
**Характеристики изученных образцов.** Исследованные блок-сополимеры хитозана с полилактидом (ХТЗ/ПЛА) с содержанием полилактида 18.1, 22.5, 33.2 мол.% (сополимеры **I**, **II**, **III** соответственно) и привитой сополимер хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом) (ХТЗ/ПЭГА) были получены и охарактеризованы на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского в научной группе профессора Смирновой Л.А.

Все термодинамические характеристики были рассчитаны на моль повторяющихся структурных звеньев сополимеров.

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты определения температурных зависимостей теплоемкостей исследованных сополимеров, а также термодинамических характеристик выявленных физических превращений, энергий сгорания и стандартных характеристик образования. Проанализированы и обобщены зависимости термодинамических свойств сополимеров от их состава.

Термическая стабильность сополимеров ХТЗ/ПЛА **I**, **II**, **III** и ХТЗ/ПЭГА изучена методом термогравиметрического анализа. Установлено, что данные соединения устойчивы в атмосфере аргона вплоть до  $T = 490$  К. В качестве примера на рис. 1 представлена ТГ-кривая блок-сополимера **I**.



**Рис. 1.** ТГ-кривая блок-сополимера **I**

Температурные зависимости теплоемкостей сополимеров на основе хитозана изучены в интервале 6 – 350 К. Исследованные сополимеры имеют схожий характер изменения температурных зависимостей теплоемкостей и термодинамических свойств, что связано с одинаковой топологией их структуры.

На рис. 2,3 представлены зависимости  $C_p^o = f(T)$  блок-сополимера **II** и привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА, соответственно. Как видно из рисунков, теплоемкости образцов плавно увеличиваются с ростом температуры, исключая аномальные области, связанные с их расстеклованием. Расстеклование воспроизводилось каждый раз при охлаждении до температур ниже температуры расстеклования  $T_g^o$  и последующем нагревании при проведении новых измерений  $C_p^o$  сополимеров.

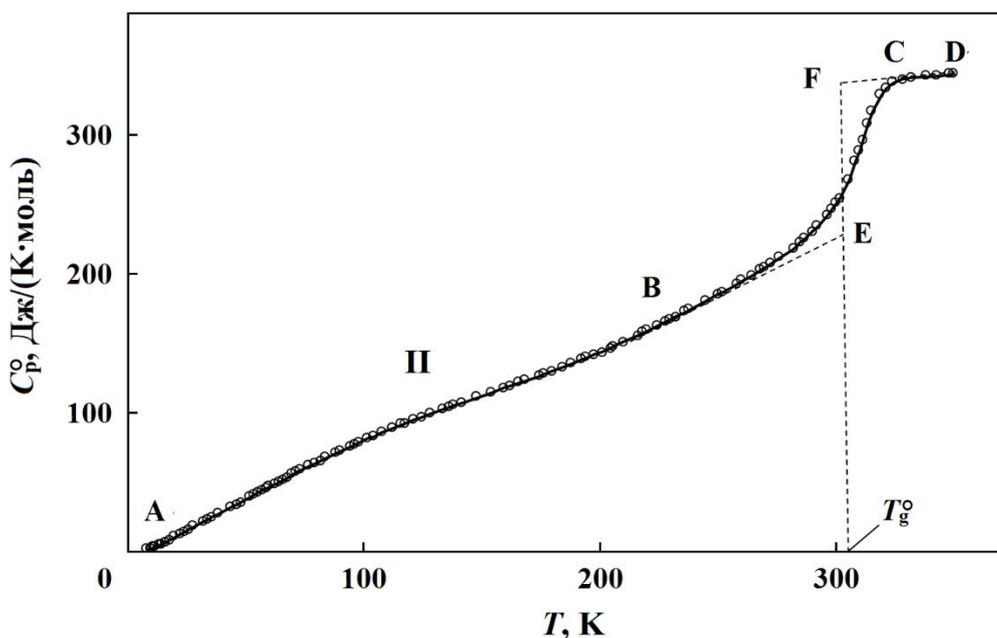


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости блок-сополимера **II**

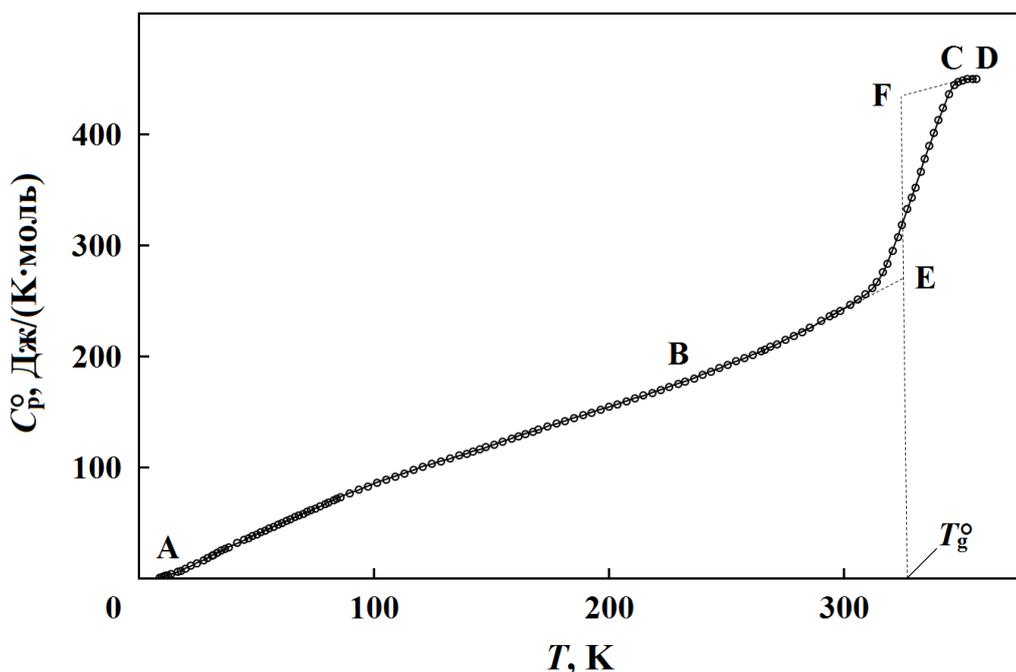


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА

На ДСК-кривых изученных сополимеров наблюдаются две аномалии, связанные с расстеклованием двух различных фрагментов в сополимере. Начало термического разложения исследуемых образцов происходит при  $T > 490$  К и сопровождается экзотермическим эффектом. На рис. 4, 5 представлены ДСК-кривые блок-сополимера III и привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА.

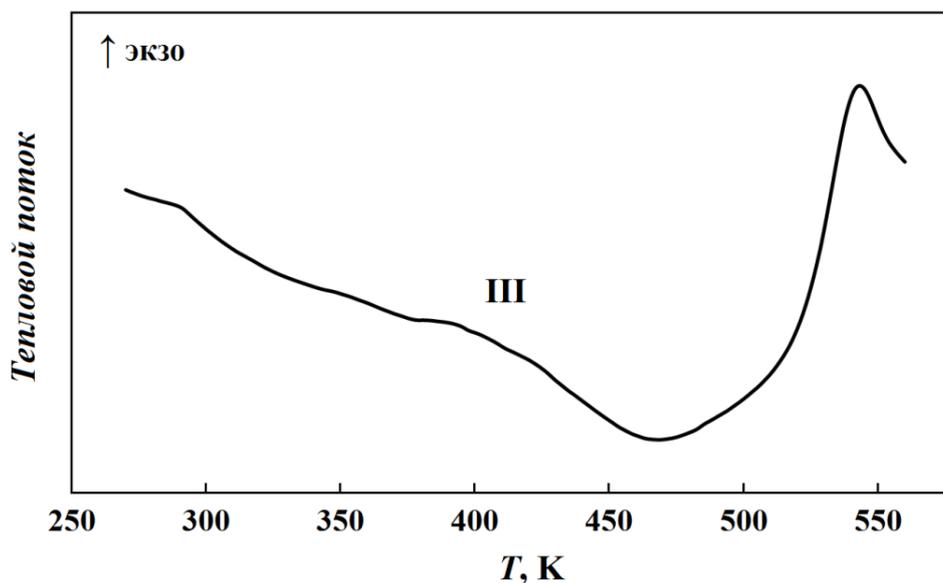


Рис. 4. ДСК-кривая блок-сополимера III

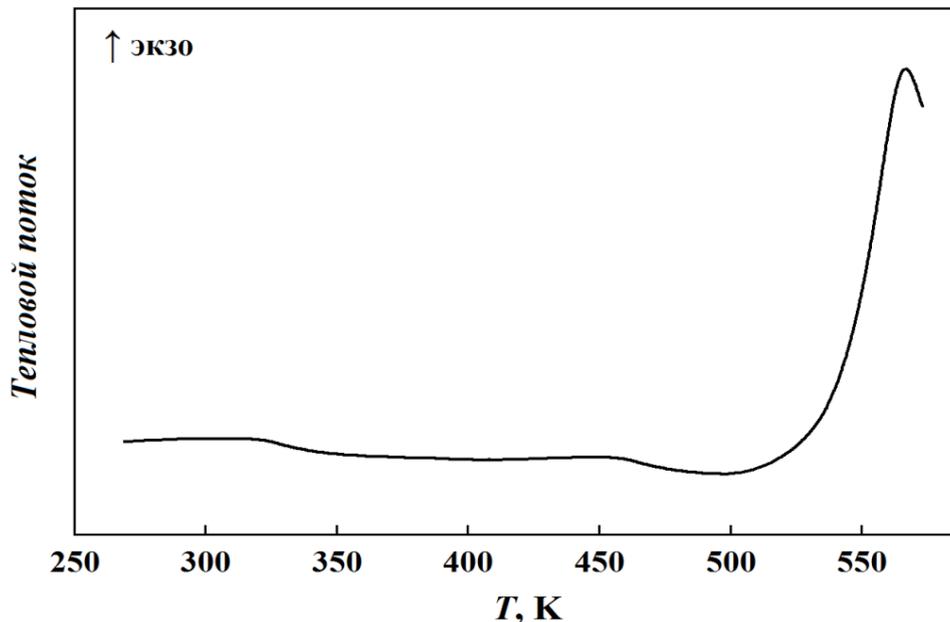


Рис. 5. ДСК-кривая привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА

В табл. 1 приведены стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния, полученные методами адиабатической (АВК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), для исследуемых сополимеров на основе хитозана. Температурный интервал расстеклования  $\Delta T$  и увеличение теплоёмкости при расстекловании

$\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$  определяли графически. Температуру расстеклования  $T_g^{\circ}$  рассчитывали по перегибу кривой температурной зависимости энтропии нагревания соединения.

В работе было высказано предположение, что для сополимеров первое превращение обусловлено  $\beta$ -переходом в фрагменте ХТЗ и расстеклованием звеньев ПЛА и ПЭГА; второе – расстеклованием фрагментов ХТЗ. Это хорошо согласуется с количественными характеристиками переходов, приведенными в табл. 1. Для хитозана [1] первое превращение относят к  $\beta$ -переходу, вызванному либрацией пиранозных колец вокруг глюкозидной связи, а наблюдаемые два других – обусловлены расстеклованием его соответствующих частей.

**Таблица 1.** Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния изученных сополимеров и, для сравнения, исходных ХТЗ, ПЛА, ПЭГА

Образец	$\Delta T_1$	$T_{g,1}^{\circ} \pm 1$	$\Delta T_2$	$T_{g,2}^{\circ} \pm 1$	$\Delta C_{p,1}^{\circ}(T_{g,1}^{\circ})$	$\Delta C_{p,2}^{\circ}(T_{g,2}^{\circ})$	$S_{conf}^{\circ}$	Метод
	К				Дж/(К·моль)			
I	295–314	302	428–474	452	$88 \pm 2$	$153 \pm 2$	61	ДСК
	295–318	303	—	—	$91 \pm 2$	—		АВК
II	293–314	304	437–471	455	$103 \pm 3$	$135 \pm 3$	60	ДСК
	291–310	303	—	—	$101 \pm 3$	—		АВК
III	290–315	304	402–460	433	$104 \pm 2$	$82 \pm 3$	47	ДСК
	288–314	304	—	—	$102 \pm 2$	—		АВК
ХТЗ/ПЭГА	322–339	329	456–478	467	$162 \pm 3$	$222 \pm 3$	95	ДСК
	298–345	330	—	—	$153 \pm 2$	—		АВК
ХТЗ [1]	—	320	—	347 413	—	—	—	ДСК
ПЛА [2]	270–301	283	—	—	$160 \pm 4$	—	41	АВК
ПЭГА [3]	161–212	196	—	—	$88 \pm 2$	—	22	АВК

[1] Цветкова Л.Я., Новоселова Н.В., Голицин В.П. и др. Термодинамические характеристики хитина и хитозана // Журнал химической термодинамики и термохимии. – 1993. – Т.2. – № 1. – С.88–93.

[2] Кулагина Т.Г. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. и др. Термодинамика dl-лактида, полилактида и процесса полимеризации dl-лактида в области 0-430 К // Высокмолекулярные соединения. – 1982. – Т. 24, № 7. – С.1496–1501.

[3] Smirnova N.N., Kulagina T.G., Smirnova L.A. et.al. Calorimetric study of poly(2-ethylhexyl acrylate) over the range from  $T \rightarrow 0$  to 350 K // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – V.112. – P.1447–1452.

Температура первого превращения  $T_{g,1}^{\circ}$  для блок-сополимеров ХТЗ/ПЛА и соответствующее ей изменение теплоемкости  $\Delta C_{p,1}^{\circ}(T_{g,1}^{\circ})$  зависят от состава

сополимеров незначительно. Так,  $T_{g,1}^{\circ}$  принимает практически постоянное значение, а  $\Delta C_{p,1}^{\circ}(T_{g,1}^{\circ})$  изменяется в пределах 90 – 103 Дж/(К·моль) при увеличении содержания ПЛА в блок-сополимерах от 18.1 до 33.2 мол.%. Изменения температуры и значений теплоемкости при втором переходе более выражены, что можно объяснить повышенным содержанием блоков хитозана. Таким образом, следует говорить о взаимосогласованном проявлении физических релаксационных переходов исследуемых сополимеров.

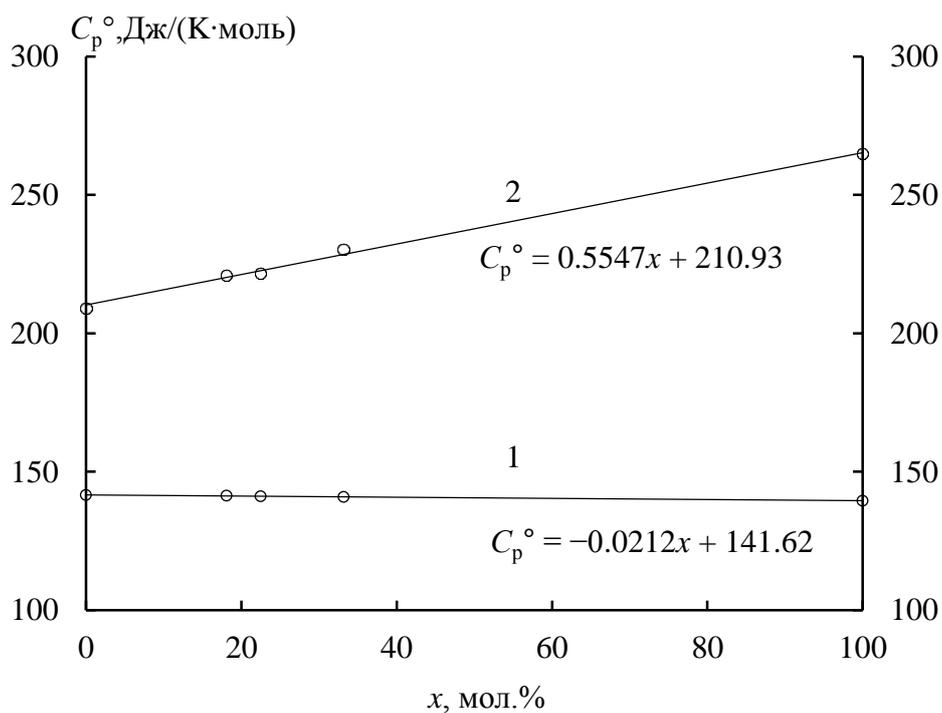
Изменение температуры и увеличение теплоемкости при расстекловании привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА может быть объяснено большей длиной цепи ПЭГА по сравнению с цепью ХТЗ и их взаимным расположением. По этой же причине привитой сополимер ХТЗ/ПЭГА имеет более высокие значения, чем блок-сополимеры ХТЗ/ПЛА.

**Стандартные термодинамические функции** изученных сополимеров **I**, **II**, **III** и ХТЗ/ПЭГА были рассчитаны в интервале от  $T \rightarrow 0$  до 350 К для различных физических состояний соединений. В табл. 2 приведены термодинамические функции исследованных сополимеров при  $T = 298.15$  К.

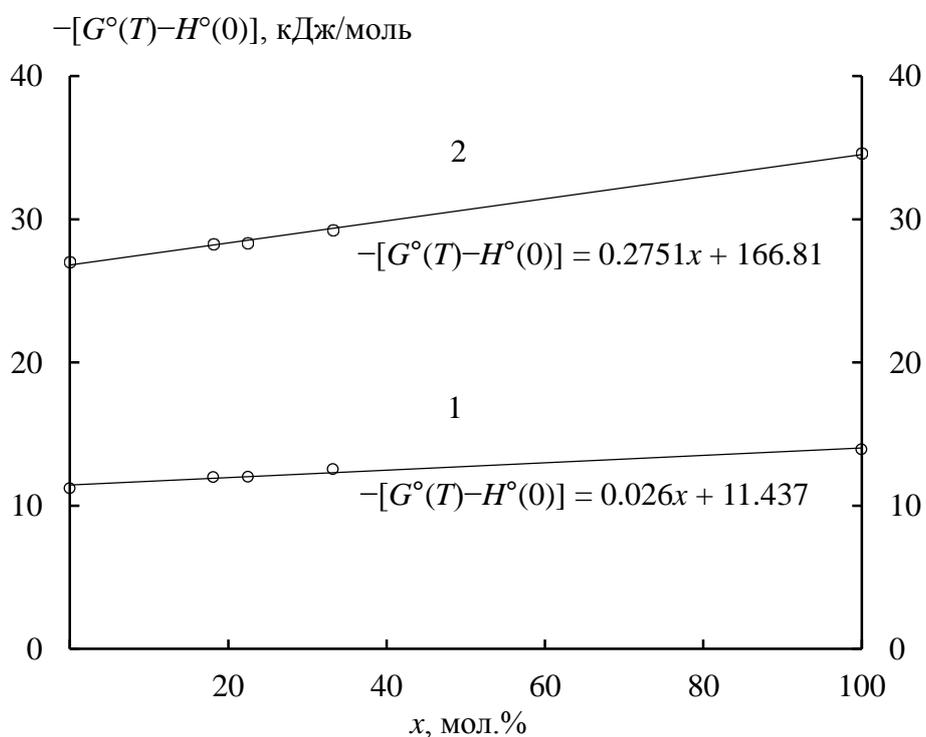
**Таблица 2.** Стандартные термодинамические функции изученных сополимеров при  $T = 298.15$  К

Формула	M, г/моль	$C_p^{\circ}(T)$	$[S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)]$	$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$
		Дж/(К·моль)		кДж/моль	
Блок-сополимер <b>I</b> (18.1 мол.% ПЛА)					
$C_{6.25}H_{10.7}O_{4.12}N_{0.82}$	163.26	220.9	201.5	31.76	28.33
Блок-сополимер <b>II</b> (22.5 мол.% ПЛА)					
$C_{6.23}H_{10.57}O_{4.12}N_{0.78}$	162.32	223.8	201.5	31.73	28.34
Блок-сополимер <b>III</b> (33.2 мол.% ПЛА)					
$C_{6.20}H_{10.2}O_{4.10}N_{0.67}$	159.73	231.1	205.8	32.12	29.23
Привитой сополимер ХТЗ/ПЭГА					
$C_{7.14}H_{12.9}O_{3.77}N_{0.82}$	170.56	239.0	224.6	35.07	31.88

Кроме того, установлено, что стандартные термодинамические функции блок-сополимеров хитозана с полилактидом увеличиваются линейно с увеличением содержания полилактида в составе сополимера (рис. 5, 6).



**Рис. 5.** Зависимость теплоемкости блок-сополимеров **I, II, III** от их состава:  
 1 –  $T = 200$  К; 2 –  $T = 298.15$  К;  $x$  – содержание ПЛА в сополимере, мол.%



**Рис. 6.** Зависимость функции Гиббса блок-сополимеров **I, II, III** от их состава:  
 1 –  $T = 200$  К; 2 –  $T = 298.15$  К;  $x$  – содержание ПЛА в сополимере, мол.%

### Термохимические характеристики сгорания и образования

Методом калориметрии сгорания впервые определены стандартные энергии сгорания сополимеров **I**, **II**, **III** и ХТЗ/ПЭГА и рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования, а также энтропии образования и функции Гиббса образования соединений в стеклообразном состоянии при  $T = 298.15$  К (табл. 3).

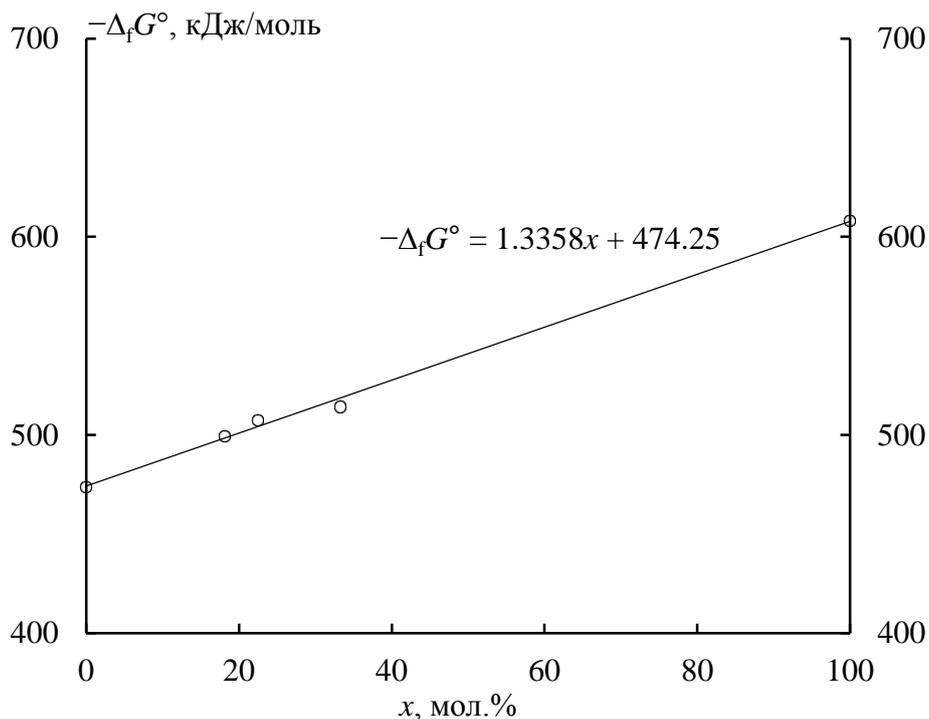
**Таблица 3.** Стандартные термохимические характеристики сгорания и образования сополимеров ХТЗ/ПЛА и ХТЗ/ПЭГА

Образец	$-\Delta_c U^\circ$	$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f S^\circ$ ,
	кДж/моль				Дж/(К·моль)
I	$3187.1 \pm 2.3$	$3187.6 \pm 2.3$	$801.1 \pm 2.3$	$499.6 \pm 2.9$	$1011.1 \pm 0.6$
II	$3157.8 \pm 2.2$	$3158.2 \pm 2.2$	$804.0 \pm 2.2$	$507.3 \pm 3.0$	$995.1 \pm 0.8$
III	$3098.5 \pm 2.4$	$3098.9 \pm 2.4$	$798.6 \pm 2.4$	$514.3 \pm 3.1$	$953.5 \pm 0.7$
ХТЗ/ПЭГА	$3849.6 \pm 2.4$	$3853.0 \pm 2.4$	$800.3 \pm 2.4$	$482.6 \pm 3.2$	$1065.8 \pm 0.6$
ХТЗ [4]	$3291.7 \pm 2.5$	$3292.3 \pm 2.5$	$801.7 \pm 2.5$	$473.9 \pm 3.1$	$1099.5 \pm 0.6$
ПЛА [2]	$2706.4 \pm 8$	$2703 \pm 1.5$	$800.8 \pm 1.5$	$608.4 \pm 2.2$	$645.3 \pm 0.7$
ПЭГА [3]	$6474.8 \pm 3.4$	$6482.2 \pm 3.4$	$704.7 \pm 5.4$	$347.5 \pm 6.1$	$1198.2 \pm 2.4$

[4] Урьяш В.Ф., Ларина В.Н., Кокурина Н.Ю. и др. Зависимость степени упорядоченности и термохимических характеристик хитина и хитозана от их биологического происхождения // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. - № 1. – С. 5-12.

Установлено, что для сравниваемых сополимеров и исходного хитозана в стеклообразном состоянии энтальпии образования при  $T = 298.15$  К принимают одно и то же значение в пределах погрешности их определения. Последнее может быть обусловлено, вероятно, образованием энергетически схожих упаковок конформаций макромолекул сополимеров. На рис. 7 приведена зависимость функции Гиббса образования от состава блок-сополимера хитозана с полилактидом.

Из рис. 5 – 7 следует, что соответствующие изотермы имеют линейный характер, а прямые линии хорошо описывают полученные экспериментальные значения в пределах погрешности их определения. В результате установлено увеличение значений термодинамических функций от ХТЗ к ПЛА. Таким образом, приведенные зависимости могут быть успешно использованы для прогнозирования свойств сополимеров ХТЗ/ПЛА других составов.



**Рис. 7.** Зависимость функции Гиббса образования блок-сополимеров **I**, **II**, **III** от их состава,  $x$  – содержание ПЛА в сополимере, мол.%

Следует отметить, что отклонения термодинамических параметров от аддитивных значений соответствующей механической смеси ХТЗ/ПЛА в аналогичных физических состояниях в исследуемом диапазоне температур не превышают 2%. Это может свидетельствовать о незначительной разнице в степени упорядоченности блок-сополимеров и соответствующей механической смеси.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые методом адиабатической вакуумной калориметрии определены температурные зависимости теплоемкостей блок-сополимеров хитозана с полилактидом и привитого сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом) в интервале температур 6 – 350 К, а также установлено их термическое поведение в области 350 – 500 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии.

2. В изученном диапазоне температур для всех исследуемых сополимеров выявлено расстеклование, определены и проанализированы его термодинамические характеристики.

3. Получен комплекс стандартных термодинамических функций, включающий энтальпии, энтропии и энергии Гиббса нагревания, в области температур от  $T \rightarrow 0$  до 350 К для различных физических состояний.

4. Методом калориметрии сгорания определены энергии сгорания блок-сополимеров хитозана с полилактидом и привитого сополимера хитозана с

поли(2-этилгексилакрилатом); рассчитаны стандартные термодинамические характеристики их образования при  $T = 298.15$  К.

5. Установлены изотермы зависимостей термодинамических свойств сополимеров от их состава, обусловленные образованием энергетически схожих упаковок конформаций макромолекул сополимеров. Полученные практически важные зависимости позволяют прогнозировать свойства сополимеров на основе хитозана других составов.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК:*

1. **Goryunova P.E.**, Markin A.V., Sologubov S.S., Smirnova N.N., Mochalova A.E., Zaitsev S.D., Smirnova L.A. Calorimetric study of chitosan-graft-poly(2-ethylhexyl acrylate) copolymer // *Thermochimica Acta*. – 2018. – V. 670. – P. 136–141.
2. **Goryunova P.E.**, Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N., Zaitsev S.D., Smirnova L.A., Silina N.E. Thermodynamic properties of block copolymers of chitosan with poly(D,L-lactide) // *Thermochimica Acta*. – 2018. – V. 659. – P. 19–26.
3. **Горюнова П.Е.**, Ларина В.Н., Смирнова Н.Н., Смирнова Л.А., Цверова Н.Е. Термодинамические свойства сополимеров хитозана с полилактидом // *Журнал физической химии*. – 2016. – Т. 90 – № 5. – С. 659–662.

*Другие статьи:*

1. **Goryunova P.E.**, Markin A.V., Smirnova N.N., Zaitsev S.D., Smirnova L.A. Determination of enthalpy of formation of the graft copolymer of chitosan with poly(2-ethylhexyl acrylate) // *Applied Solid State Chemistry*. – 2017. – № 1. – P. 31–34.

*Тезисы докладов научных конференций:*

1. **Goryunova P.E.**, Markin A.V., Smirnova N.N., Afanasiev M.A., Smirnova L.A. Thermodynamic properties of chitosan–poly(D,L-lactide) and chitosan–poly(2-ethylhexyl acrylate) copolymers // *XL National Congress on Calorimetry Thermal Analysis and Applied Thermodynamics (AICAT 2018)*, 2018. – P. 74.
2. **Горюнова П.Е.** Термодинамика сополимеров хитозана с полилактидом // *XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»*, 2017. – С. 802.
3. **Goryunova P.E.**, Markin A.V., Smirnova N.N., Tsverova N.E. Thermodynamic characteristics of chitosan-poly lactide copolymers // *12<sup>th</sup> International Saint-Petersburg Conference of young Scientists*, 2016. – P. 107.

4. **Goryunova P.E., Larina V.N., Smirnova N.N., Tsverova N.E.** Thermochemical characteristics of copolymers of chitosan and polylactide // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015), 2015. – P. 108.
5. **Горюнова П.Е., Смирнова Н.Н., Сологубов С.С., Маркин А.В.** Термодинамические свойства привитого сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом) // XXI Всероссийская конференция молодых ученых - химиков (с международным участием), 2018. – С. 389.
6. **Горюнова П.Е., Пряжникова М.И.** Термодинамические характеристики блок-сополимера хитозана с полилактидом // XXI Всероссийская конференция молодых ученых–химиков (с международным участием), 2018. – С. 423.
7. **Горюнова П.Е., Ларина В.Н., Смирнова Н.Н., Цверова Н.Е.** Термохимия хитозана и его сополимеров с полилактидом // XVIII Всероссийская конференция молодых ученых–химиков, 2015. – С. 84.
8. **Горюнова П.Е., Козлова М.С., Смирнова Н.Н.** Термохимические характеристики сополимера хитозана с полилактидом // XVII Всероссийская конференция молодых ученых–химиков, 2014. – С. 70.
9. **Горюнова П.Е., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Силина Н.Е.** Калориметрическое изучение термохимических свойств сополимеров хитозана с полилактидом // XXII Нижегородская сессия молодых ученых, 2017. – С. 98.