Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

#### ГОРЮНОВА ПОЛИНА ЕВГЕНЬЕВНА

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Специальность 1.4.4. - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Маркин Алексей Владимирович

Нижний Новгород 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

CHIACOLA	ICHOD	ш іу огознанений	Стр.	
		НЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4	
ВВЕДЕНИ	E		5	
ГЛАВА 1.	ХИТИН/ХИТОЗАН, ПОЛИЛАКТИД, ПОЛИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТ): ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ, ПРИМЕНЕНИЕ (обзор сведений			
	литер 1.1.	атуры) Хитин/хитозан: структура, физико-химические	12	
		характеристики, применение	12	
	1.1.1.	Термодинамические свойства хитозана	20	
	1.1.2.	Модификация хитозана и создание сополимеров на его		
		основе	31	
	1.2.	Полилактид: получение, физико-химические		
		характеристики, применение	40	
	1.2.1.	Термодинамические свойства полилактида	46	
	1.2.2.	Модификация полилактида	52	
	1.3.	Поли(2-этилгексилакрилат): получение, физико-		
		химические характеристики, применение	57	
	1.3.1.	Термодинамические свойства		
		поли(2-этилгексилакрилата)	61	
	1.3.2.	Создание композиций на основе акриловых мономеров	66	
ГЛАВА 2.	ЭКСП	ЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	70	
	2.1.	Калориметрическая аппаратура, методики эксперимента	70	
	2.1.1.	Адиабатическая теплофизическая автоматизированная	70	
		установка для изучения теплоемкости в области $6-350~{ m K}$	70	
	2.1.2.	Дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока DSC 204 F1 <i>Phoenix</i>	78	
	2.1.3.	Термогравиметрический анализатор TG 209 F1 Iris	79	
	2.1.4.	Усовершенствованный калориметр сгорания В-08	80	
	2.2.	Методы обработки экспериментальных результатов	85	
	2.2.1.	Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости	85	

	2.2.2.	Определение термодинамических характеристик	
		расстеклования и стеклообразного состояния	86
	2.2.3.	Расчет стандартных термодинамических функций	87
	2.2.4.	Обработка результатов эксперимента по определению	
		термохимических характеристик	88
	2.3.	Характеристики изученных образцов	89
	2.3.1	Блок-сополимеры хитозана с полилактидом	90
	2.3.2.	Привитой сополимер хитозана с	
		поли(2-этилгексилакрилатом)	93
ГЛАВА 3.	РЕЗУЈ	ЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	96
	3.1.	Блок-сополимеры хитозана с полилактидом	98
	3.1.1.	Теплоемкость	98
	3.1.2.	Стандартные термодинамические характеристики	
		расстеклования и стеклообразного состояния	101
	3.1.3.	Стандартные термодинамические функции	102
	3.1.4.	Термохимические характеристики сгорания и образования	108
	3.1.5.	Зависимости термодинамических свойств блок-	100
		сополимеров хитозана с полилактидом от их состава	110
	3.2.	Привитой сополимер хитозана с	
		поли(2-этилгексилакрилатом)	113
	3.2.1.	Теплоемкость	113
	3.2.2.	Стандартные термодинамические характеристики	
		расстеклования и стеклообразного состояния	115
	3.2.3.	Стандартные термодинамические функции	116
	3.2.4.	Термохимические характеристики сгорания и	
		образования	118
ВЫВОДЫ			120
СПИСОК Л	ИТЕРА	ТУРЫ	121
ПРИЛОЖЕ	НИЕ		140

#### СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ХТЗ – хитозан

ПЛА – полилактид

ЭГА – 2-этилгексилакрилат

 $\Pi \Im \Gamma A - \text{поли}(2-\Im \tau u)$  гексилакрилат)

АВК – адиабатическая вакуумная калориметрия

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ТГ – термогравиметрический анализ

СД – степень деацетилирования

T — температура

р – давление

 $C_{\rm p}^{\rm o}$  — изобарная теплоёмкость (здесь и далее индекс « $^{\circ}$ » указывает на то, что величина относится к стандартному давлению)

 $T_{
m g}^{
m o}$  – температура расстеклования

 $\Delta C_{
m p}^{
m o}(T_{
m g}^{
m o})$  — увеличение теплоёмкости при расстекловании

 $[H^{\circ}(T)\!\!-\!\!H^{\circ}(0)]$  — изменение энтальпии при нагревании вещества от 0 K до T

 $[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)]$  — изменение энтропии при нагревании вещества от  $0 \ \mathrm{K}$  до T

 $S^{\circ}(T)$  – абсолютная энтропия вещества при температуре T

 $S^{\circ}(0)$  – нулевая (остаточная) энтропия при  $0~{
m K}$ 

 $S_{
m conf}^{
m o}$  — конфигурационная энтропия

 $[G^{\circ}(T)\!\!-\!\!H^{\circ}(0)]$  — изменение функции Гиббса при нагревании вещества от 0 K до T

 $\Delta T$  — температурный интервал превращения

 $\Delta_{\rm c} U^{\circ}$  – стандартная энергия сгорания

 $\Delta_{\rm c}H^{
m o}$  – стандартная энтальпия сгорания

 $\Delta_{\mathrm{f}}H^{\circ}$  – стандартная энтальпия образования

 $\Delta_{\mathrm{f}}S^{\circ}$  — стандартная энтропия образования

 $\Delta_{\mathrm{f}}G^{\circ}$  – стандартная функция Гиббса образования

#### **ВВЕДЕНИЕ**

#### 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 [1, 2].

Среди возобновляемых природных полимеров особое место занимают полисахариды, в частности хитин [3 – 6] и его деацетилированное производное – хитозан [7-9]. Практически неограниченные и возобновляемые сырьевые ресурсы, полимерная природа, универсальность и высокая химическая активность определяют перспективы использования хитозана. Комплекс уникальных химических [10-13],экологических [14 - 17]физиологических И свойств [18 – 21] полисахарида делают его ценным материалом для применения в целлюлозно-бумажной [22, 23],легкой [24, 25],пищевой [26 - 29]промышленности, медицине [25,30 – 34], а также в процессах очистки сточных вод [35 – 40]. 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 [41 – 59]. 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 [60 – 63]. Сочетание свойств хитозана с биосовместимыми полиэфирами (полилактидом) способствует получению материалов медицинского назначения с высокими

антибактериальными свойствами и улучшенными физико-механическими характеристиками [64-83]. 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 [77, 84-87].

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 [88 – 98], полилактида [99 – 103] и поли(2-этилгексилакрилата) [104 – 107], 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:

- ullet экспериментальное изучение температурных зависимостей теплоёмкостей сополимеров хитозана с полилактидом и поли(2-этилгексилакрилатом) в интервале температур  $6-350~\mathrm{K}$  методом адиабатической вакуумной калориметрии и их теплофизических характеристик в области  $350-500~\mathrm{K}$  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  $C_p^o$ , энтальпии  $[H^o(T)-H^o(0)]$ , энтропии  $[S^o(T)-S^o(0)]$  и функции Гиббса  $[G^o(T)-H^o(0)]$  в области температур от  $T \to 0$  до 350 K;
- определение энергии сгорания сополимеров хитозана в стеклообразном состоянии методом калориметрии сгорания при температуре T = 298.15 K;
- расчёт стандартных энтальпий сгорания и термохимических параметров образования сополимеров на основе хитозана при T = 298.15 K;
- сравнительный анализ термодинамических характеристик; получение их качественных и количественных зависимостей от состава и структуры сополимера.

#### Научная новизна

адиабатической настоящей работе впервые методом калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкостей блоксополимеров хитозана с полилактидом и привитого сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом) в интервале температур  $6 - 350 \, \text{K}$ , а также их теплофизические области 350 - 500 Kхарактеристики В 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 термодинамические характеристики. Получен комплекс стандартных термодинамических функций, включающий энтальпии, энтропии и энергии Гиббса нагревания, в области температур от  $T \to 0$  до 350 K для различных физических состояний. Методом калориметрии сгорания определены энергии сгорания рассчитаны стандартные термохимические характеристики образования сополимеров при температуре T = 298.15 K.

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.

#### Методология и методы исследования

Использованные для калориметрических исследований образцы сополимеров на основе хитозана были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения их состава и структуры на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского в научной группе профессора Смирновой Л.А.

Для измерения термодинамических и теплофизических свойств сополимеров на основе хитозана применялся комплекс, включающий низкотемпературный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 *F1 Phoenix* (Netzsch Geratebau, Германия), калориметр с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа марки В-08. Термическая стабильность исследованных соединений определялась с помощью термомикровесов TG 209 *F1 Iris*. Для обработки результатов использовались стандартные математические и статистические методы.

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.),  $12^{\text{й}}$  Международной конференции молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2016 г.),

XX Международной конференции по химической термодинамике в России [RCCT – 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.

Во введении представлена общая информация об исследуемых сополимерах на основе хитозана; обоснованы актуальность, научная новизна и практическая ценность работы, сформулированы цели исследования.

В первой главе диссертационной работы обобщены сведения о свойствах хитозана, полилактида и поли(2-этилгексилакрилата), методах их синтеза и способах модификации, а также применении в различных областях науки и производства. Особое внимание уделено термодинамическим и теплофизическим свойствам этих полимеров, полученным ПО данным прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии (ABK), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), калориметрии сгорания И термогравиметрического анализа.

Вторая глава включает описание применяющейся калориметрической аппаратуры, методик измерений и методов обработки полученных экспериментальных данных. Кроме того, в ней приведены характеристики изученных образцов сополимеров на основе хитозана, их получение, основные методы анализа структуры и свойств.

В третьей главе представлены результаты калориметрического изучения сополимеров: температурные зависимости теплоемкости, термодинамические характеристики выявленных физических превращений, стандартные термодинамические функции и термохимические характеристики образования. Проанализированы и обобщены зависимости термодинамических свойств сополимеров от их состава и структуры.

#### 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.

# ГЛАВА 1. ХИТИН/ХИТОЗАН, ПОЛИЛАКТИД, ПОЛИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТ): ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ, ПРИМЕНЕНИЕ

(обзор сведений литературы)

# 1.1. Хитин/хитозан: структура, физико-химические характеристики, применение

В настоящее время в мире наблюдается повышенный интерес исследователей к комплексному использованию ресурсов Мирового океана, представляющего собой практически неисчерпаемый источник разнообразного природного сырья. Так, хозяйственная деятельность человека направлена на добычу и переработку полезных ископаемых (нефти) и пищевых морепродуктов (ракообразные, водоросли, рыбы, моллюски) [1]. Одним из основных, практически важных компонентов морских животных и растений являются высокомолекулярные соединения полисахариды, представляющие собой линейную или разветвленную последовательность моносахаридных остатков.

Хитин – линейный полисахарид, состоящий из 2-ацетамидо-2-дезокси- Dэлементарных звеньев, соединенных 1,4-β-гликозидной глюкопиранозных (ацетальной) связью (рис. 1). Наибольшее количество этого биополимера добывают в промышленности из производственных отходов, полученных во переработки различных классов беспозвоночных время животных (членистоногие, моллюски, кольчатые черви). Кроме того, хитин входит в состав водорослей, грибов, дрожжей, насекомых, кораллов, зоопланктона [2].

В чистом виде хитин представляет собой прозрачное и гибкое вещество, которое не может придать прочность и жесткость содержащим его структурам. Однако в природе он распространен в виде многокомпонентного материала со свойствами, отличными от свойств самого полимера [3].

Благодаря многообразию потенциальных источников, хитин является вторым по распространенности после целлюлозы. Структуры этих полисахаридов сходны, различие состоит лишь в замене гидроксильной группы во втором положении

глюкозидного кольца целлюлозы на ацетамидную группу хитина. Оба биополимера действуют как защитные и опорные материалы в содержащих их живых организмах.

Рис. 1. Структура макромолекулы хитина

Поскольку хитин имеет природное происхождение, его молекулы могут отличаться друг от друга по составу. В зависимости от источника хитин существует в виде двух основных полимерных форм, α- и β-хитина, различающихся расположением цепей в кристаллической решетке [4]. Кроме того, в литературе описана третья форма, γ-хитин, представляющая собой комбинацию α- и β-форм. Как показано на рис. 2, α-, β- и γ-формы соответствуют антипараллельному, параллельному и чередующемуся расположению полимерных цепей соответственно.



Рис. 2. Схематическое изображение трех полиморфных форм хитина

Наиболее стабильным является  $\alpha$ -хитин, что обуславливает его сравнительно широкое распространение в природе, а  $\beta$ - и  $\gamma$ - хитин могут быть преобразованы в

него щелочной обработкой. При этом все три формы могут существовать в одном организме, что определяет различие выполняемых ими функций [5, 6].

Хитин обладает сильной внутримолекулярной и межмолекулярной сетью обеспечивает устойчивость водородных связей, что полимера воде, разбавленным щелочам, кислотам и спиртам [108]. Известна растворимость этого полисахарида в концентрированных кислотах (муравьиной, серной, соляной, дихлор-и трихлоруксусных кислотах) И фторсодержащих органических соединениях (гексафторизопропиловый спирт, гексафторацетон и др.), но только при повышенных температурах.

В настоящее время промышленное производство хитина в широких масштабах осуществляется в Индии, Японии, Польше, Норвегии и Австралии. Было подсчитано, что в природе ежегодно производится до 10<sup>10</sup>-10<sup>12</sup> тонн хитина [109], поэтому этот биополимер представляет собой дешевый и легкодоступный источник. В сравнение, мировое производство моллюсков и ракообразных в тех же странах составляет 24 млн тонн в год [110]. Хотя хитин является естественным органическим полимером, его скорость биодеградации в составе оболочек довольно медленная, что приводит к образованию огромного количества отходов. Утилизация этих отходов является серьезной мировой проблемой, с которой сталкиваются многие предприятия по переработке морепродуктов. В связи с этим появилась острая необходимость преобразования данных отходов в продукты, являющихся органическим сырьем для дальнейшего производства.

Наиболее важным производным хитина является **хитозан** (поли-β-(1-4)-2-амино-2-дезокси-D-глюкопираноза), полученный его частичным деацетилированием в щелочных условиях (рис. 3) [7, 8].

Рис. 3. Структура макромолекулы хитозана

Транс-расположение ацетильной и гидроксильной групп в элементарном звене макромолекулы хитина обуславливает ее значительную устойчивость, поэтому реакция деацетилирования осуществляется в жестких условиях, в присутствии концентрированного 40-49%-ного раствора щелочи (спиртового или водного) и при повышенных температурах (свыше  $60^{\circ}$ C) (схема 1) [9].

Схема 1. Получение хитозана из хитина путем реакции деацетилирования

Длина полимерных цепей и их состав зависят от способа получения хитозана и вида исходного сырья. Основными характеристиками, влияющими на физико-химические свойства полимера (растворимость, биологическую активность, способность к биодеградации и т.п.) являются степень деацетилирования (СД) - процентное соотношение количества глюкозаминных звеньев и общего числа мономерных звеньев в молекуле, и молекулярная масса (ММ) [111].

Для определения СД хитозана наиболее часто используют ИК- и ЯМР- спектроскопию [112, 113], потенциометрию и кондуктометрию [114, 115]. Среднюю молекулярную массу полимеров определяют с помощью методов вискозиметрии [116] и гель-проникающей хроматографии [117]. Степень

деацетилирования в основном используется для дифференциации хитина от хитозана, в качестве пограничного значения взаимного превращения полимеров друг в друга выбрана СД = 60%. Молекулярная масса принимает значения от  $10^5$  до  $2\cdot10^6$  и определяется глубиной гидролиза исходного хитина.

Хитин и хитозан представляют собой аморфно-кристаллические полимеры, степень кристалличности которых зависит от степени деацетилирования. Для хитина и хитозана (СД = 0% или 100% соответственно) кристалличность принимает максимальное значение и уменьшается для промежуточных значений СД [10].

Широкое распространение хитозана в различных сферах деятельности человека обусловлено уникальностью его свойств [10 – 21], среди которых: реакционная способность, электростатические, высокая хелатирующие комплексообразующие свойства; биосовместимость; нетоксичность; биодеградируемость; биологическая активность: анальгетическое, антибактериальное, противогрибковое, противовоспалительное, противодиабетическое, противоопухолевое действия; способность К самовосстановлению, заживлению ран, регенерации костей; пленкообразующие и адсорбционные свойства; способность к гелеобразованию, коагуляции флокуляции, адгезии.

Наличие свободной аминогруппы в звене хитозана позволяет ему вступать в типичные реакции первичных аминов. Так, например, хитозан образует соли с кислотами, растворимость которых зависит от природы аниона выбранной кислоты, молекулярного веса полимера, степени деацетилирования и температуры [118].

Хитозан нерастворим в воде. В качестве эффективных растворителей используют неорганические (хлорная, соляная, бромоводородная, азотная) и органические (уксусная, лимонная, муравьиная, молочная) кислоты, а также некоторые другие растворители, таких как тетрагидрофуран, этилацетат, 1,2-дихлорэтан, диметилсульфоксид и др [119]. При достижении степени деацетилирования хитина равной 60% и более, продукт продолжает быть

нерастворимым в воде, но становится растворимым в кислой среде за счет протонирования Это свободных аминогрупп. И является основным отличительным критерием хитозана от хитина. Кроме того, известно, что хитозан образовывать способен полимолекулярные комплексы белковыми макромолекулами, такими как инсулин, дезоксирибонуклеиновая кислота и белок молочной сыворотки [120, 121].

#### Применение хитозана

Хитин и хитозан, как и другие соединения, содержащие азот и углерод, принимают участие в глобальных циклах этих элементов в природе. Благодаря своему естественному происхождению, данные полимеры обладают высокой биологической активностью и биодеградируемостью, оказывая положительное воздействие на окружающую среду. Наличие необходимых ферментов — хитиназ — в составе живых организмов приводит к разложению хитозана на более мелкие частицы, которые в свою очередь разрушаются до аммиака, углекислого газа и воды, участвующих в круговороте веществ в природе.

Благодаря уникальным свойствам, в настоящее время известно свыше 70 областей применения хитозана и его производных. В литературе имеются данные о применении данного полисахарида в пищевой, фармацевтической, медицинской, биотехнологической, целлюлозно-бумажной, текстильной, сельскохозяйственной и экологической областях [122].

В последнее время в промышленности появляются первые попытки использования хитозана в получении бумаги с целью уменьшения количества добавок химического происхождения в составе продукта. Данное направление использования этого полимера стало возможным ввиду подобия структур хитозана и целлюлозы. Было доказано, что полученная бумага обладает гладкой структурой и большей устойчивостью к влаге по сравнению со своими аналогами [22, 111]. Кроме того, благодаря уникальной молекулярной структуре хитозан обладает чрезвычайно высоким сродством ко многим классам

красителей, включая дисперсные, реактивные, кислотные, сернистые и нафтолкрасители [23].

Возможность самопроизвольного образования водонерастворимых комплексов с различными анионными полиэлектролитами обуславливает применение хитозана в качестве адсорбента для обеззараживания сточных вод от различных загрязняющих веществ, таких как фенольные соединения, гербициды, пестициды и металлы [35].

Загрязнение сточных вод нефтесодержащими продуктами в настоящее время является одной из серьезных экологических проблем. Для ее решения широко используются обычные промышленные коагулянты, такие как полиакриламид, полиалюминийхлорид и сульфат алюминия, однако они не поддаются биологическому разложению и создают опасный активный ил. Хитозан обладает высоким сродством к остаточному маслу и вследствие своей биодеградируемости, гидрофильности, адсорбционной и флокулирующей способности эффективно используется в данной области [36].

Удаление ионов тяжелых металлов (медь, свинец, ртуть и уран) посредством хелатирования привлекло большое внимание исследователей [37–40]. Было выявлено, что хитозан обладает наиболее высокой комплексообразующей способностью по сравнению с другими природными веществами, такими как кора, активный ил и синтетический полимер поли(4-аминостирол), который используется в коммерческих хелатных ионообменных смолах [24].

Хитозан нашел свое применение в качестве противовирусного средства, добавки в удобрения, регулятора роста растений и консерванта агропродукции [25]. В последние годы он успешно используется в защите растений, в качестве стимулятора роста, в коррекции почвы, усилителя выработки вторичных метаболитов и активатора защиты.

За счет более высокой антибактериальной активности, низкой устойчивости и меньшей токсичности по отношению к клеткам живых организмов хитозан дезинфицирующих имеет ряд преимуществ перед другими видами [25, 30]. средств Системы используются на его основе ДЛЯ доставки

лекарственных средств, антибиотиков, вакцин, противовоспалительных препаратов, белков/пептидов, а также в генной терапии. Подобные материалы минимальную реакцию y организмов, разрушаясь мере формирования новых тканей без сопутствующих воспалительных процессов или токсической деградации, а, следовательно, могут быть использованы для создания имплантов на их основе [31 – 33]. Известно, что хитозан действует как кровоостанавливающее средство и может быть использован для создания различных ранозаживляющих материалов [34].

Применение хитозана в косметологии обусловлено его структурообразующими свойствами и способностью удерживать влагу. При нанесении на поверхность кожи продуктов на основе данного полисахарида образуется защитная эластичная пленка, что делает его полезным в рецептуре увлажняющих средств [123].

В пищевой промышленности хитозан применяется в качестве добавок, консервантов для фруктов и овощей, осветлителя биологически активных соединений, эмульгаторов [26, 27]. Кроме того, упаковочные материалы на основе хитозана являются экологически чистыми, задерживают запахи и имеют больший срок эксплуатации. Подобные разработки рассматриваются как альтернатива используемым на данный момент синтетическим пленкам и могут производиться в промышленных масштабах [28, 29].

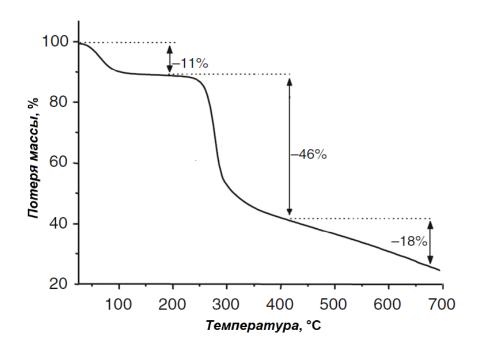
Важно отметить, что потенциал использования хитозана далеко не исчерпан полностью. Учитывая все биологические свойства полисахарида [10, 111], широкое изучение сегодня получили синтез его производных и создание уникальными свойствами, сохраняющими способность материалов  $\mathbf{c}$ биоразложению после использования. Однако ДЛЯ полномасштабного ИХ области хитозана различные жизнедеятельности внедрения В необходима его модификация, что, в частности, связано с невысоким уровнем физико-механических характеристик.

#### 1.1.1. Термодинамические свойства хитозана

В настоящее время в литературе приводятся результаты комплексного исследования термодинамических свойств хитина и хитозана разной степени кристалличности.

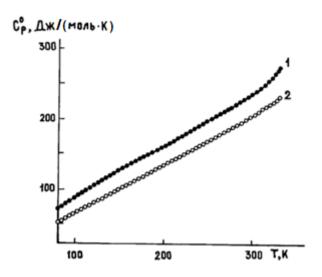
Термическая устойчивость хитозана была изучена в работе [88] с помощью термогравиметрического анализатора *Netzsch TG 209*. Образец нагревали со скоростью потока 10°С/мин от комнатной температуры до 700°С. В качестве продувочного газа был использован азот, скорость потока составляла 25 мл/мин.

ТГ-кривой (рис. 4) видно, Из полученной что разложение хитозана происходит две стадии, что, вероятно, определяется сшиванием макромолекул. Уменьшение массы на первой стадии (потеря массы 11%,  $T = 62 \, ^{\circ}\text{C}$ ) связано с потерей воды, адсорбированной или слабосвязанной с водородом молекулы хитозана. Второе изменение хода кривой (потеря массы 46%, T = 277 °C) соответствует термической деструкции пиранозного кольца с связей разрывом гликозидных между глюкозаминовым N-ацетилгюкозаминовым кольцами хитозане выделением летучих на И продуктов [89, 90].



**Рис. 4.** ТГ-кривая хитозана [88]

Авторами работ [91, 92] изучена температурная зависимость теплоемкости обезвоженных хитина и хитозана в области 80-330 К. Теплоемкость образцов монотонно возрастает в изученном интервале температур (рис. 5, 6), причем теплоемкость хитина выше теплоемкости хитозана, что связано с различием молекулярных масс повторяющегося звена. Кроме того, сопоставление значений теплоемкости указывает на большую упорядоченность структуры «кристаллического» хитина по сравнению с гидролизованным.



**Рис. 5.** Теплоемкость «кристаллических» хитина (1) и хитозана (2)

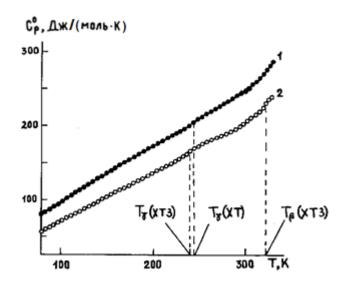
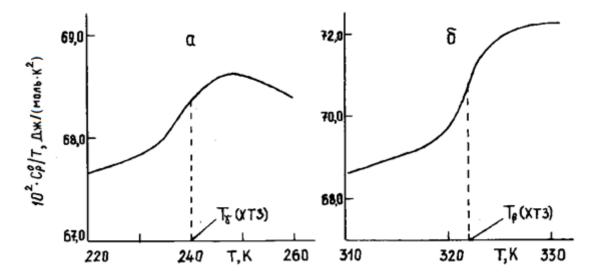


Рис. 6. Теплоемкость гидролизованных хитина (1) и хитозана (2)

Следует отметить, что у гидролизованных хитина и хитозана, в отличие от «кристаллических», в области температур 230 – 250 К проявляются аномалии эндотермического характера (рис. 6). Авторы [93] связывают их с движениями участков и вращением боковых цепей макромолекул хитина и хитозана, а также с возможным наличием молекул олигомера, появившихся в процессе обработки. Как отмечено в работах [90, 93], у полимеров наблюдается большое количество релаксационных переходов, связанных с различными формами движениями макромолекул. Возникшие аномалии относят к γ-переходам – маломасштабному переходу полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, причем в качестве боковых привесков рассматривают амино- или ацетамидные группы. Как видно из рис. 6, переходы проявляются при 246 и 240 К для хитина для хитозана, соответственно.

Кроме того, на температурной зависимости теплоемкости гидролизованного хитозана наблюдается еще один релаксационный переход в области 315-325 К (рис. 7). Данная аномалия относится к вторичному  $\beta$ -переходу, обусловленному колебаниями пиранозных колец относительно гликозидной связи. Существование этого релаксационного процесса было установлено и для других изученных образцов хитина и хитозана (рис. 5, 6). За начало перехода была выбрана температура T=310 K, а за температуру перехода  $T_{\beta}=322$  K.



**Рис. 7.** Приведенная молярная теплоемкость гидролизованного хитозана в интервалах 230–250 K (а) и 315–325 K (б)

В табл. 1 приведены усредненные значения теплоемкости изученных образцов хитина и хитозана [91, 92].

**Таблица 1**. Усредненные значения теплоемкости «кристаллических» и гидролизованных хитина и хитозана

		Ср°, Дж/(м	юль К)		
<i>T</i> , K	Кристал	ілические	Гидролизованные		
	Хитин	Хитозан	Хитин	Хитозан	
80	76.30	55.00	78.30	56.00	
100	93.20	69.20	95.00	69.50	
120	109.0	83.50	110.9	82.70	
140	124.0	97.10	126.0	96.10	
160	138.6	110.6	141.8	110.0	
180	152.5	123.7	157.4	123.0	
200	165.3	136.2	171.1	135.4	
220	179.7	150.8	184.5	148.8	
240	195.1	164.4	199.9	164.0	
260	209.2	178.5	216.2	177.8	
280	223.0	192.3	229.8	188.8	
300	238.7	206.8	246.3	203.7	
320	259.0	223.0	270.0	223.1	
330	275.9	232.7	285.3	238.5	

На рис. 8, 9 представлены результаты исследования возможных переходов в гидролизованных хитине и хитозане методом дифференциального термического анализа. Из термограмм видно, что у обоих веществ проявляются  $\beta$ -релаксационный переход, описанный в результатах калориметрического анализа, и два температурных интервала расстеклования  $T_{\rm c1}$  и  $T_{\rm c2}$ .

Эндотермическим эффектом сопровождается и разложение хитина, протекающее в две стадии в атмосфере гелия ( $T_{\text{разл1}} = 485 \text{ K}$ ,  $T_{\text{разл2}} = 556.5 \text{ K}$ ).

Наличие воды в структуре биополимера приводит к уменьшению температур физических переходов ( $T_{\beta}$  = 310 K,  $T_{c1}$  = 344 K), что связано с пластифицирующим действием растворителя на молекулу хитина. Испарение поглощенной жидкости обуславливает появление еще одного эндотермического пика при 406.5 K (рис. 8).

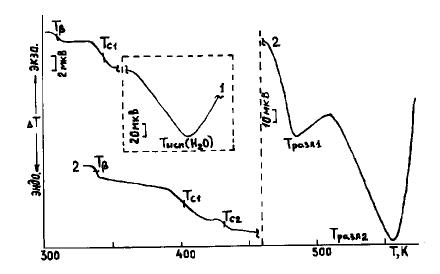


Рис. 8. Термограммы гидролизованного хитина

Аналогичные переходы наблюдались в гидролизованном хитозане (рис. 9), однако, в связи с меньшей степенью упорядоченности структуры по сравнению с хитином, значения температур уменьшаются и становятся равными  $T_{\beta}=320~{
m K},$   $T_{\rm c1}=347~{
m K},$   $T_{\rm c2}=413~{
m K}.$ 

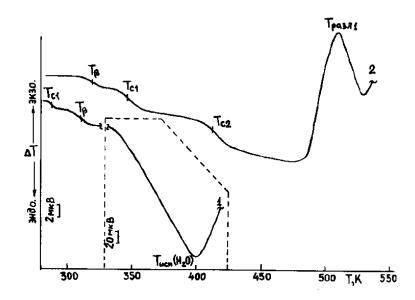


Рис. 9. Термограммы гидролизованного хитозана

Еще одной отличительной особенностью хитозана является его разложение в атмосфере гелия ( $T_{\text{разл1}} = 520 \text{ K}$ ). Значительный экзотермический эффект приводит к нагреванию образца от 540 до 590 К и последующему охлаждению до 557 К. Подобно хитину, поглощенная хитозаном вода понижает температуры значений  $T_{\rm B} = 311 \, {\rm K},$ физических переходов до  $T_{\rm c1} = 288 \ {\rm K}.$ Испарение поглощенной воды происходит при 400 К, в данную температурную область входит и второе расстеклование (табл. 2).

Таблица 2. Температуры физических переходов хитина и хитозана [60]

Ofmonovy	ДСК		ДТА		
Образец	$T_{\gamma}$ , K	$T_{\beta}$ , K	$T_{\beta}$ , K	<i>T</i> <sub>c1</sub> , K	$T_{c2}$ , K
Хитин кристаллический	_	310	365	428	В области разложения
Хитин гидролизованный	246	310	338	403	432
Хитозан кристаллический	_	310	326	361	417.5
Хитозан гидролизованный	240	322	320	347	413

На основании данных табл. 2 можно сделать вывод, что температура релаксационного  $\beta$ -перехода повышается при переходе от гидролизованного хитозана к «кристаллическому» хитину. Аналогичная зависимость наблюдается и для значений температур расстеклования. Полученные результаты позволяют судить о более упорядоченной структуре «кристаллических» образцов по сравнению с гидролизованными.

Авторами работы [94] исследована температурная зависимость теплоемкости хитозана методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале температур 6-350 К. В табл. 3 приведены термодинамические функции хитозана (СД 80%, ММ  $-1.2\cdot10^5$ ). В изученной области температур теплоемкость хитозана плавно увеличивается с ростом температуры.

Таблица 3. Термодинамические функции хитозана

T, K	<i>C</i> <sub>p</sub> °, Дж/(К·моль)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль	$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)],$ Дж/(К·моль)	$-[G^{\circ}(T) ext{-}H^{\circ}(0)],$ кДж/моль
5	0.209	0.000310	0.0696	0.0000871
25	11.34	0.09472	5.332	0.03864
50	32.18	0.6379	19.62	0.3431
100	72.75	3.258	54.31	2.173
150	107.8	7.778	90.49	5.796
200	141.6	14.01	126.1	11.21
250	176.6	21.97	161.5	18.40
298.15	209.1	31.24	195.3	26.99
300	210.4	31.63	196.6	27.36
350	249.4	43.13	232.0	38.07

Эксперименты по сгоранию хитозана проводились в усовершенствованном калориметре В-08МА со статической бомбой [91, 94]. Для калибровки системы и определения энергетического эквивалента  $W = 14805 \pm 3$  Дж/К использовался образец эталонной бензойной кислоты марки K-2 ( $\Delta_c U = -26460.0$ Дж/г). Образец хитозана сжигали при давлении кислорода  $3 \cdot 10^6$  Па, в качестве вспомогательного вещества применяли парафин. Расчеты проведены для следующей реакции сгорания:

$$C_6H_{11}O_4N \text{ (TB.)} + 6.75 O_2 \text{ ($\Gamma$)} \rightarrow 6CO_2 \text{ ($\Gamma$)} + 5.5 H_2O \text{ ($\kappa$)} + 0.5 N_2 \text{ ($\Gamma$)}$$
 (1)

Энергия сгорания хитозана  $\Delta_c U$  определялась путем проведения серии опытов, при расчете полученных значений вводились все необходимые стандартные термохимические поправки (табл. 4).

На основании полученных средних значений  $\Delta_c U$ , молярной массы (M), поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, были рассчитаны стандартные энергия  $\Delta_c U^\circ$  и энтальпия сгорания  $\Delta_c H^\circ$  хитозана,

используемые в дальнейшем для определения энтальпии образования  $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}$  при 298.15 К (табл. 5).

**Таблица 4.** Экспериментальные результаты по определению энергии сгорания хитозана при 298.15 К

<b>т,</b> г	$\Delta T$ , K	q <sub>пар</sub> , Дж	q <sub>н</sub> , Дж	q(HNO <sub>3</sub> ),Дж	q <sub>c</sub> , Дж	$-\Delta_{\mathrm{c}}U$ , Дж/г	
«Кристаллический» хитозан							
0.21170	2.27552	29493.8	35.1	18.2	21.3	19666.5	
0.29184	2.42601	30169.8	39.2	18.2	44.2	19649.3	
0.17948	2.26456	29980.4	39.3	17.6	26.2	19589.9	
0.25301	2.34769	29767.3	38.7	17.6	29.5	19619.2	
0.29385	2.41135	29909.8	38.8	18.2	39.2	19644.7	
	(19633.9±26.8				3.9±26.8)		
	l	<u>Гидр</u>	<u>олизован</u>	ный хитозан			
0.26128	2.58143	33098.2	33.8	11.7	14.1	19475.4	
0.29136	2.62411	33122.6	38.7	12.9	13.1	19526.0	
0.25320	2.58516	33219.8	35.5	17.0	11.8	19588.3	
0.27760	2.60892	33188.0	33.0	14.6	20.6	19489.4	
0.26571	2.57904	32934.2	34.1	15.8	9.8	19602.3	
0.28996	2.62934	33234.3	34.6	15.2	16.1	19520.0	
(19532.7±3					2.7±33.5)		

Условные обозначения: m - масса сжигаемого образца,  $\Delta T$ -подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен;  $q_{\text{пар}}$ ,  $q_{\text{н}}$ ,  $q(\text{HNO}_3)$ ,  $q_{\text{c}}$  — поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити, энергии образования водного раствора  $\text{HNO}_3$ и неполноту сгорания углерода соответственно;  $\Delta_{\text{c}} U$ -энергия сгорания хитозана в условиях калориметрической бомбы. В скобках приведены средние значения.

**Таблица 5.** Стандартные энергии и энтальпии сгорания и образования образцов хитозана при 298.15 К

Образец	$-\Delta_{ m c} U^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_{\rm c}H^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\circ}$ , кДж/моль
Хитозан «кристаллический»	$3162.7 \pm 4.2$	$3163.3 \pm 4.2$	$769.8 \pm 4.2$
Хитозан гидролизованный	$3146.4 \pm 5.4$	$3147.0 \pm 5.4$	$786.1 \pm 5.4$

Термогравиметрический анализ, ДСК и ДТА являются мощными термоаналитическими методами мониторинга характерных физико-химических изменений в биополимерах, включая определение степени деацетилирования.

На рис. 10 приведена ДСК-кривая хитозана [88]. Эндотермический эффект, наблюдаемый при 95 °C, объясняется испарением воды, поглощенной образцом хитозана. Экзотермический эффект при температуре 306 °C соответствует разложению полимерной цепи [89, 95], обусловленному деполимеризацией деацетилированных и ацетилированных звеньев хитозана [96].

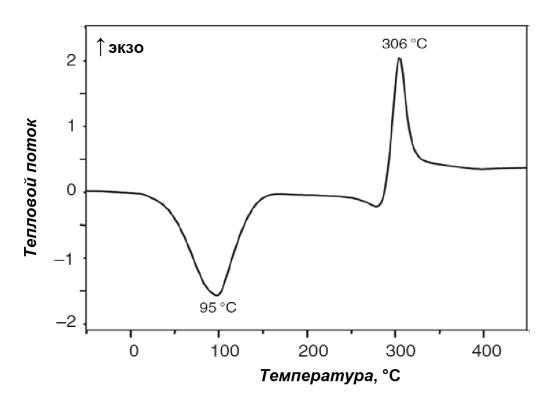
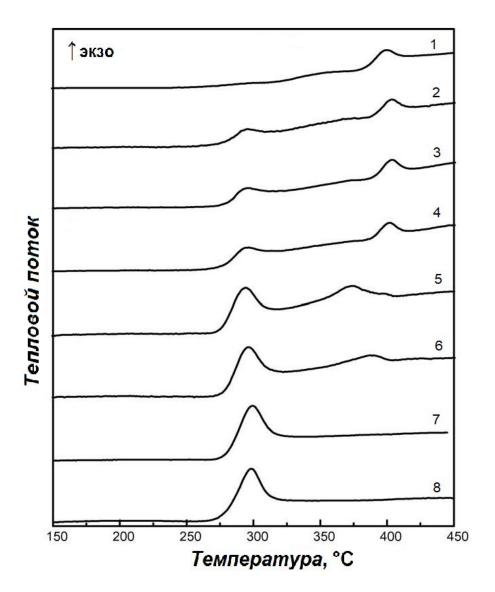


Рис. 10. ДСК-кривая хитозана

Авторы работ [97, 98] предложили использовать данные ДСК для определения состава хитина и хитозана. Метод основан на расшифровании экзотермического пика кривой, наблюдаемого для образцов и изменяющегося по температуре, площади и интенсивности в зависимости от степени деацетилирования полисахаридов. Влияние воды, содержащейся в веществах, на результаты определения параметров обнаружено не было.

На рис. 11 представлены ДСК-кривые хитина/хитозана с различными степенями деацетилирования [97].



**Рис. 11.** ДСК-кривые хитина/хитозана, полученного при различных временах реакции термохимического гетерогенного деацетилирования:

$$(1) - 0$$
 мин;  $(2) - 60$  мин;  $(3) - 90$  мин;  $(4) - 120$  мин;  $(5) - 150$  мин;  $(6) - 180$  мин;  $(7) - 240$  мин;  $(8) - 360$  мин

**(1)** наблюдается экзотермический эффект  $(400^{\circ}C),$ Для α-хитина обусловленный разложением ацетильных групп, преобладающих этой (2),структуре. Для полисахарида полученного после щелочного деацетилирования в течение 60 мин, отклонения от нормального хода кривой наблюдаются при 296°C и 404°C. Подобное поведение связано с разложением остатков амино- и ацетильных групп, характерных для хитина/хитозана. Таким образом, можно сделать вывод, что аминогруппы термически менее стабильны,

чем ацетильные. Аналогичная зависимость наблюдалась и для других изученных образцов (2-6).

На кривых ДСК хитина/хитозана, полученных при длительном времени деацетилирования (7, 8), экзотермический эффект проявляется при температурах 299 и 298°С, соответственно. При более высоких температурах за счет низкого содержания ацетильных групп в образцах изменений практически не наблюдается.

Площадь и высота пика ДСК-кривой, характерных для аминогрупп, увеличиваются по мере протекания реакции деацетилирования и уменьшения содержания ацетильных групп. Значения температур и площадей пика, связанных с разложением аминогрупп, приведены в табл. 6. По полученным результатам была построена калибровочная кривая, независящая от состава образца и его молекулярной массы. Рассматривая коммерческий хитозан в качестве эталонного образца, определение значения площади пика (207.4 Дж/г) на этой кривой дает степень деацетилирования в 15.6 и 14.9% соответственно, близкую к 15.9%, которые рассчитывались методом ЯМР-спектроскопии <sup>1</sup>Н, рассматриваемым как абсолютный метод [97].

**Таблица 6.** Результаты ДСК-измерений образцов хитина/хитозана с различной степенью деацетилирования

СД (%)	ΔT, °C	Температура пика, °С	Площадь пика Дж/г
74.3	268-312	296	20.74
73	267-315	295	24.31
69.7	266-317	297	27.14
51.5	265-319	294	85.76
43.7	265-323	297	114.7
19.6	264-325	299	199.5
15.9	263-328	298	204.4

Основными преимуществами ДСК являются возможность определения степени деацетилирования в широком диапазоне, включающем как хитиновые, так и хитозановые формы, проведение исследования с малыми количествами

образцов, низкая плотность по отношению к ЯМР и более высокая точность по отношению к ИК-спектроскопии.

Комплексное исследование показало, что изученный хитозан обладал сложной молекулярной и надмолекулярной структурой. При этом для использования данного полисахарида необходимо учитывать зависимость физико-химических свойств от его строения.

#### 1.1.2. Модификация хитозана и создание сополимеров на его основе

Хитозан обладает многими функциональными свойствами, однако, главным ограничивающим фактором в его использовании является плохая растворимость и хрупкость. Повышение молекулярной массы, снижение кристалличности структуры хитозана, биологическое и хелатирующее действие, сравнительное улучшение физических свойств материалов на его основе (селективность, растворимость, пластичность, эластичность) могут быть достигнуты путем модификации биополимера, что позволяет расширить область его применения и соответствующие области исследований [41, 42].

Хитозан — это универсальная молекула, которая содержит, помимо первичных и вторичных гидроксильных групп при  $C_3$  и  $C_6$ , высокоактивную аминогруппу при  $C_2$  (рис. 12). Благодаря высокой активности функциональных групп, хитозан может быть легко подвергнут химическим модификациям, при этом не нарушая его степени полимеризации [119].

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.

Одна из важнейших модификаций хитозана связана с основаниями Шиффа (N-замещенные имины), которые получают в результате реакции конденсации аминогрупп хитозана с альдегидом или кетоном [43]. Присутствие иминогрупп в полимере может повышать физиологическую активность этих материалов [44], а электронодонорные и электроноакцепторные заместители в бензольном кольце,

когда реакция конденсации осуществляется с ароматическими альдегидами, могут заметно влиять на степень замещения [45], термическую стабильность [46] и антибактериальную активность.

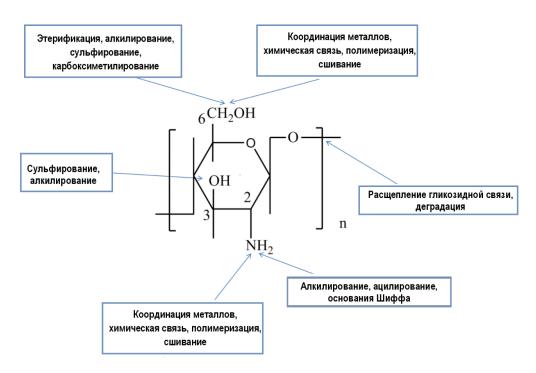


Рис. 12. Возможные пути химической модификации хитозана [43]

В работе [47] проанализировано термическое поведение трех различных материалов: чистый хитозан, хитозан, сшитый с глутаровым альдегидом, и хитозан, смешанный с полиэтиленоксидом. Согласно результатам термогравиметрического анализа, прочность взаимодействия с водой для изученных образцов различна.

Для была чистого хитозана при низком содержании влаги вода преимущественно связана с аминогруппами полимера, в то время как для сшитого подобное хитозана поведение определялось взаимодействием c его гидроксильными группами. Поскольку сшивание происходит между глутаровым альдегидом и аминогруппами хитозана, этот материал имеет меньшее число аминогрупп, доступных для образования водородных связей с молекулами воды.

Гидроксильные группы полиэтиленоксида преимущественно взаимодействуют с гидроксильными группами хитозана, образуя межмолекулярные водородные связи. Учитывая, что образовавшиеся связи

сильнее, чем с аминогруппами хитозана, молекулы воды восстанавливаются при более низких температурах. Кроме того, уменьшение упорядоченной структуры из-за химической модификации может внести значительный вклад в увеличение содержания сорбированной воды.

По результатам ТГ-анализа (табл. 7) был сделан вывод, что смешивание с полиэтиленоксидом повышает термическую стабильность хитозана, в то время как процесс сшивания приводит к ее снижению.

	I		II		Macca
Образец	<i>T</i> ,°C	Потеря массы, %	<i>T</i> ,°C	Потеря массы, %	оставшегося образца при $T > 500$ °C, %
Хитозан	72.7	10.0	297.3	41.5	48.5
Хитозан/глутаровый альдегид	62.7	14.9	288.8	46.0	39.1
Хитозан/полиэтиленоксид	64.7	13.7	300.7	44.3	42.0
Полиэтиленоксид	404.9	90.6	_	_	9.4

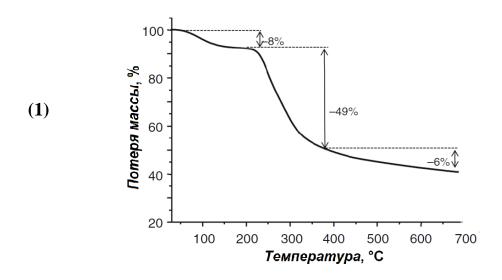
Таблица 7. Результаты термогравиметрического анализа

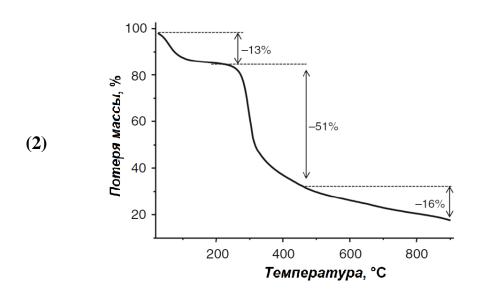
Аналогичные термогравиметрические исследования оснований Шиффа на основе хитозана показали их термическую стабильность, а колебания в полученных значениях обусловлены различной степенью замещения [88]. Материалы на основе хитозана демонстрировали хорошую адсорбционную способность ДЛЯ очистки сточных вод, антимикробную активность термостойкость. Хитозан-кротональдегидное основание Шиффа применяется в качестве адсорбента для различных ионов металлов и красителей. Кроме того, материал также проявляет сильную антибактериальную и противогрибковую ингибитором активность И является экологически чистым коррозии металлических сплавов [48].

Координация хитозана с металлами привлекла внимание исследователей благодаря их возможному применению в качестве катализаторов и антибактериальных агентов [49, 50]. Авторами работы [88] изучено термическое

поведение комплексов хитозана с медью, никелем и цинком методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии.

Для комплекса хитозана с медью на ТГ-кривой потеря массы 8% на первой стадии связана с испарением поглощенной воды, две другие определяются структурными изменениями полимера, приводящими к образованию новых фаз. Для комплексов хитозана с цинком и никелем потеря массы обусловлена деформацией координационной связи между хитозаном и ионами металлов, а также с разложением полимера. Было доказано, что после образования комплекса металлов термическая стабильность хитозана повышается. В качестве примера на рис. 13 приведены ТГ-кривые комплексов хитозана с медью и цинком.





**Рис. 13.** ТГ-кривые комплексов хитозана с медью (1) и цинком (2)

Результаты ДСК-анализа комплексов хитозана с медью и никелем представлены на рис. 14. В отличие от хитозана на кривой его комплекса с медью наблюдаются три экзотермических эффекта, первый из которых соответствует наличию воды в полимере, а два других связаны со структурной модификацией за счет координационных связей между полимером и ионом металла. ДСК-кривая комплекса хитозана с никелем подобна кривой для исходного полисахарида, однако температуры пиков принимают более низкие значения, что может быть связано с меньшим количеством Ni (II), хелатированного хитозаном.

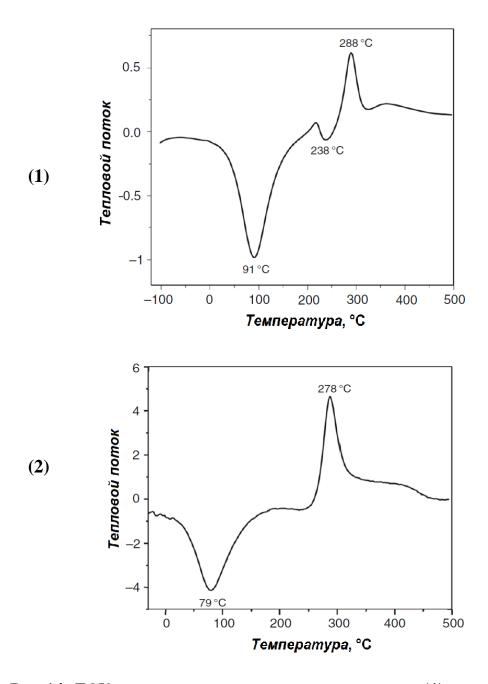


Рис.14. ДСК-кривые комплексов хитозана с медью (1) и никелем (2)

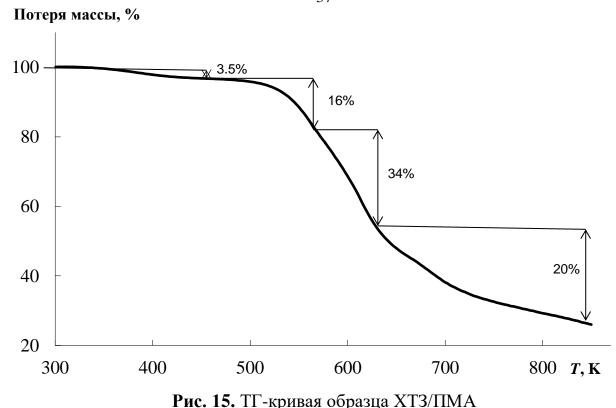
Возможность соединения синтетических полимеров и хитозана привлекла внимание всего мира как новый способ модификации и расширения применения новых материалов против быстро растущей конкуренции со стороны самих синтетических полимеров.

Привитая сополимеризация является одним основных методов ИЗ модификации, позволяющий получать функциональные производные путем ковалентного связывания звеньев мономеров привитой цепи с гидроксильными и (или) аминогруппами основной цепи хитозана [51]. Диапазон получаемых производных разнообразен, что связано с большим числом комбинаций мономерных звеньев, входящих в привитые цепи. Синтезированные привитые сополимеры могут отличаться молекулярной структурой, длиной, степенью разветвленности и количеством присоединенных боковых цепей. Таким образом, объединение химических и физических свойств природных и синтетических полимеров дает возможность получить материалы известного практического применения, используемые в различных областях народного хозяйства.

Блок-сополимеры состоят из линейных макромолекул, содержащих химически различные блоки, соединенные между собой химическими связями. Сочетание в одном сополимере уникальных биологических свойств блоков хитозана и эксплуатационных свойств синтетического полимера представляет интерес при получении материалов с ярко выраженными сохраненными свойствами индивидуальных веществ [52].

В работе [53] проведен термический анализ образцов блок-сополимера хитозана с полиметилакрилатом (ХТЗ/ПМА), а также проанализировано его поведение после воздействия на него электромагнитного поля (ЭПМ), ультрафиолетового излучения (УФ), ультразвука (УЗ) и биодеструкторов (Aspergillus niger).

По данным термогравиметрического анализа, уменьшение массы блоксополимера происходит в несколько стадий. На первом этапе до T = 450 К потеря массы связана с испарением адсорбционной воды, а резкое изменение в области температур свыше 500 К обусловлено разрушением образца (рис. 15).



Деструкция ХТЗ/ПМА происходит в три этапа, переходящих друг в друга (табл. 8). С учетом литературных данных [54, 91] было установлено, что первый этап (501 – 578 K) связан с началом разложения блока хитозана, затем (578 – 765 K) начинается разложение блока полиметилакрилата и в интервале 765 – 850 K продолжают одновременно разлагаться оба блока.

Полученные результаты показали, что процесс разложения блок-сополимера XT3/ПМА зависит от воздействия на него УФ, УЗ и ЭМП и «Aspergillus terreus» (табл. 8), причем усложняется по сравнению с образцом, не подвергшимся воздействиям.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термическое поведение образцов XT3/ПМА и XT3/ПМА после воздействия УЗ, УФ, ЭМП и биодеградантов в области температур 250 – 850 К. Во всех случаях на ДСК-кривых сополимеров проявляются переходы, характерные для исходных хитозана и полиметилакрилата (табл. 9), что говорит о взаимном влиянии веществ на температуры их физических превращений, при этом уменьшение размеров блоков при воздействии УЗ, УФ и ЭПМ приводит к понижению температуры расстеклования блока ПМА в сополимере.

**Таблица 8.** Результаты ТГ-исследований образцов ХТЗ, ПМА, ХТЗ/ПМА, и ХТЗ/ПМА после воздействия ультразвука, ультрафиолета, электромагнитного поля и биодеграданта

	$\Delta m$			$\Delta m$
Образец	адсорб. H <sub>2</sub> O,	$T_{\text{дестр}}$ , К	$\Delta T_{\text{дестр}}$ , K	сухого образца
	масс.%			масс.%
XT3	5.2	501	501-604	40
AIS	3.2	301	604-850	20
ПМА	_	587	587-700	97
111/1/1/1		367	700-840	1.7
			501-578	16.1
ХТЗ/ПМА	3.5	501	578-765	36
			765-850	20
NTD/IIMA (ND)	4.8	498	498-585	19.7
ХТЗ/ПМА (УЗ+ биодеградант)			585-660	27.5
оподетрадант)			660-820	34.3
			503-580	18.3
ХТ3-ПМА (УФ +	3.6	503	580-653	29.4
биодеградант)	3.0	303	653-733	13.8
			733-840	5
			480-570	14.0
ХТЗ-ПМА	6	480	570-660	32.8
(ЭМП+ГР)	U	400	660-740	40.5
			740-850	7.4

Для образцов, подвергавшихся воздействию УЗ и биодеструкторов, наблюдается еще один переход при  $T=268\pm1$  K, связанный с изменениями в структуре образца и разному механизму его разложения. Кроме того, доказано влияние воздействий на температуры расстеклования образцов и  $\beta$  – перехода в молекуле хитозана.

**Таблица 9.** Температуры физических переходов в XT3, ПМА, XT3/ПМА, XT3/ПМА после воздействия ультразвука, ультрафиолета, электромагнитного поля и биодеграданта

Образец	<i>m</i> образца,	$T_{\text{nep}}$	$T_{\rm g}(\Pi { m MA})$	$T_{\beta}(XT3)$	$T_{\rm gl}({ m XT3})$	$T_{g2}(XT3)$
				K		
XT3	30.214	_	_	325	347	390
ПМА	25.254	_	288	_	_	_
ХТЗ/ПМА	21.294	_	284	307	349	_
XT3/ПМА (У3)	15.421	_	279	Не определялись		
XT3/ΠΜΑ (У3+ΓР)	18.254	268	286	310	_	386
ХТ3-ПМА (УФ)	17.458	_	280	Не определялись		
ХТЗ-ПМА (УФ + биодеградант)	17.267	_	285	313	343	381
ХТЗ- ПМА(ЭМП)	12.654	-	279	Не определялись		
XT3- ПМА(ЭМП + биодеградант)	21.874	_	288	310	345	390

Введение хитозана в полимерную матрицу в качестве удлинителя или сшивающего звена цепи используется для синтеза биоматериалов [55]. Кроме того, в литературе рассматривается включение хитозана в полимерные цепи жесткого сегмента, повышающего биосовместимость материала и его тепловые свойства [56]. Доказано, что термическая стабильность синтезируемых сополимеров возрастает с увеличением содержания хитозана [57].

# 1.2. Полилактид: получение, физико-химические характеристики, применение

Экологические, экономические проблемы и проблемы безопасности побудили ученых частично заменить известные крупнотоннажные полимеры (поливинилхлорид, полиэтилен, полистирол). Стойкость этих материалов к воздействию различных внешних факторов привела к ухудшению состояния окружающей среды и ее загрязнению отходами производства. В связи с этим наибольший интерес представляют биоразлагаемые полимеры, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками, в частности алифатические полиэфиры (полилактид, полигликолид, полигидроксибутират) [58].

**Полилактид** представляет собой термопластичный, высокопрочный полимер, который может быть изготовлен из ежегодно возобновляемых ресурсов для дальнейшего использования его в промышленных областях или биомедицине (рис. 16) [76].

Рис. 16. Структурная формула полилактида

наиболее свойств Одним ценных ИЗ полилактида является его биосовместимость. Подобные материалы не оказывают токсического или канцерогенного воздействия на местные ткани, а продукты их распада не мешают заживлению. Полилактид гидролизуется ДО входящей его состав α-гидроксикислоты при имплантации в живые организмы, в том числе и в организм человека, затем включается в цикл трикарбоновой кислоты и свободно выводится естественным путем. Кроме того, продукты распада полилактида нетоксичны (при более низком составе), что делает возможным его применение в области биомедицины [59].

Источником получения полилактида являются возобновляемые природные происхождения вещества растительного (кукурузный крахмал, сахарный тростник и др.), способные под действием ферментов превращаться в (2-гидроксипропионовую) кислоту. В молочную настоящее время рассматриваются и другие биологически активные формы сырья, такие как ферментируемые сахара из целлюлозной биомассы, сельскохозяйственные отходы и различные непищевые культуры (например, подорожник) [64].

Существует два основных способа синтеза полилактида: поликонденсация молочной кислоты И кольцевая полимеризация лактида (схема 2). В промышленности производства полимера обычно ДЛЯ используют ИХ комбинацию. За счет образования побочного продукта (воды) реакцией поликонденсации трудно получить высокомолекулярный продукт. Кроме того, данный процесс протекает в присутствии специальных катализаторов (I), что делает его более дорогостоящим и сложным. Полилактид, полученный реакцией поликонденсации (II), представляет собой прозрачный полимер с низким уровнем физико-химических характеристик. Такой продукт не используется в чистом виде, а применяется только для получения лактида (III) или сополимеров на его основе [64]. Высокомолекулярный полилактид (**IV**) со стереорегулярной структурой и высокой температурой плавления синтезируют кольцевой полимеризацией лактида. При этом использование различных катализаторов позволяет не только управлять самим процессом, И получать продукты НО заданными макромолекулярными характеристиками [65].

Схема 2. Реакция получения высокомолекулярного полилактида [66]

Наличие хирального центра в молекуле молочной кислоты делает возможным ее существование в виде двух оптически активных энантиомеров: L(S) - и D(R)- форм (рис. 17) и оптически неактивных – рацемической и мезоформ [89].

**Рис. 17.** Энантиомеры молочной кислоты: L-молочная кислота (a) и D- молочная кислота (б)

Изменения в структуре мономера, а также в условиях проведения процесса полимеризации приводят к наличию стереоизомеров полилактида. Высокочистые D- и L-формы позволяют получить стереорегулярные изотактические поли(Lлактид) и поли(D-лактид). Кристалличность поли(L-лактида) определяется высокой степенью его стереорегулярности (температура плавления 443 – 453 К, температура расстеклования 327 – 331 К). Использование смешанных или оптически неактивных форм приводит к образованию атактического аморфного очередь поли(D,L-лактида). В свою температура расстеклования поли(D,L-лактида) 323 – 326 К, а температура плавления отсутствует, поскольку образец не содержит кристаллической фазы [68]. Физико-химические свойства полилактида и материалов на его основе определяются стереохимической структурой и молекулярной массой полимера. Известно, что тепловые, механические и биодеградационные характеристики полилактида зависят от выбора и распределения стереоизомеров внутри полимерных цепей.

Растворимость полилактидов зависит от молекулярной массы полимера, изомерного состава, степени кристалличности, растворителя и температуры. Поли(D,L-лактид) растворим в этилацетате, ксилоле, тетрагидрофуране, хлороформе, 1,4-диоксане, метилэтилкетоне, ацетоне, пиридине, ацетонитриле и

других органических растворителях. Растворимость поли(L-лактида) в указанных растворителях затруднена, а образование стабильных растворов возможно только при низких концентрациях полимера. В воде, спиртах (метаноле, этаноле) и углеводородах (гексане, гептане) полилактиды не растворяются. Стоит отметить, что углекислый газ и диметиловый эфир растворяют данный полимер только в сверхкритических условиях [69].

Благодаря своей доступности, полилактид используется в создании материалов с высокой механической прочностью и более длительным временем деградации. Механические свойства полимера также зависят от его молекулярной массы и степени кристалличности [70]. Например, было доказано, что полилактид с молекулярной массой 100 000 обладает пределом прочности и упругостью примерно в 2 раза выше, чем полимер с молекулярной массой 50000. Образование стереокомплексов повышает кристалличность полимера и, следовательно, улучшает его механические свойства.

Полилактид обладает лучшей термической обрабатываемостью по сравнению с другими биополимерами, такими как поли(этиленгликоль) и поли(у-капролактон). Он может быть обработан методом литья под давлением, экструзии пленки, выдувного формования, термоформования, прядения волокон и пленкообразования [71].

Несмотря на вышеперечисленные положительные характеристики, полилактид имеет и недостатки, ограничивающие его применение в некоторых областях. Так, обладая высокой прочностью и упругостью, низкая вязкость полилактида ограничивает его использование в материалах, требующих пластической деформации (например, импланты для фиксации повреждений) [72].

Скорость деградации часто рассматривается как важный критерий отбора материалов для биомедицинских применений. Полилактид деградирует за счет гидролиза основных эфирных групп, а скорость процесса зависит от его кристалличности, молекулярно-массового распределения, скорости диффузии воды в полимер и стереоизомерного строения. Медленная скорость деградации приводит к длительному сроку жизни *in vivo*, который в некоторых случаях может

достигать нескольких лет (в основном 3-5 лет), а также является серьезной проблемой в отношении утилизации потребительских товаров [73].

### Применение полилактида и его производных

Полилактид, производимый из возобновляемых ресурсов, фактически занимает ключевую позицию на рынке биополимеров и является сырьем для получения материалов целевого назначения, начиная от биомедицинских, упаковочных и текстильных волокон и заканчивая инженерными изделиями.

Первое полномасштабное промышленное производство полилактида мощностью 140 тыс. т/год было запущено в Блэре, штат Небраска, США, в 2002 году [74]. Вместе с тем об интересе к полилактиду наглядно свидетельствует немалое количество работ [59, 64 – 83] посвященных его синтезу, модификации и целевому назначению.

Ежегодно в мире синтезируется более 300 тыс. тонн биопластика, однако это составляет менее 1% от 181 млн тонн синтетических пластмасс. Тем не менее, рынок биопластиков ежегодно растет на 20 – 30% [84]. Полилактид требует на 25 – 55% меньше энергии для производства, чем известные крупнотоннажные полимеры. Оценки показывают, что в будущем затраты могут быть дополнительно снижены до 10% и менее [59]. Более низкое энергопотребление позволяет полилактиду считаться потенциально выгодным для внедрения в промышленных масштабах.

Первоначально биодеградируемый, биосовместимый, термопластичный и экологичный полимер нашел свое применение в медицине благодаря уникальной способности полностью рассасываться в заранее разработанных временных рамках от нескольких месяцев до нескольких лет [85]. Способность адаптировать механические, микроструктурные, химические и деградационные свойства для конкретных применений стала катализатором широко растущего объема исследований, направленных на использование этих материалов в инновационных областях. Полилактид применяется в качестве основы для создания костных

имплантов, штифтов, пластин, винтов и других хирургических фиксаторов; стентов, шовных нитей, тканевых каркасов и доставщиков лекарств [77, 86, 87].

физико-химической Изменение структуры полилактида способствует расширению границ его использования. Так, для получения материалов с свойствами данный полимер быть желаемыми может смешан или сополимеризован с другими компонентами [124, 125]. Общим критерием выбора полимера для использования в качестве биоматериала является соответствие его механических свойств и времени деградации потребностям применения.

Экологичный полилактид идеально подходит для многих немедицинских применений [71, 78, 79, 124, 126]. Так, он получил огромное внимание в качестве альтернативы коммерческим синтетическим полимерам в упаковочном и/или текстильном секторах, а также автомобильной и электронной промышленности.

Благодаря своей термопластичности полилактид может быть переработан в волокно или пленку [127]. Полилактидные волокна применяются в качестве наполнителя для подушек и одеял, объемной непрерывной нити для ковров или одежды. В виде нетканого текстиля этот полимер используется в качестве обивки мебели, защитных костюмов, навесов, средств гигиены и подгузников. Внедрение полимерных волокон требует достижения высокой оптической чистоты материала с целью обеспечения высокого уровня кристалличности и достижения достаточной термостойкости в употреблении.

Возможность замещения полиэтилентерефталата на полилактид связана с высокой производительностью последнего и того факта, что одноразовые продукты могут быть произведены из биоразлагаемых волокон, полученных из возобновляемых ресурсов. Среди достоинств волокнистых продуктов на основе можно отметить естественное мягкое ощущение, обработки и уникальную устойчивость к пятнам и почвам. Кроме того, они горят низким дымообразованием, обладают хорошей устойчивостью ультрафиолетовому излучению, легко окрашиваются и хорошо переносят влагу. Для улучшения характеристик полилактидных волокон их стали комбинировать с натуральными или искусственными, такими как хлопок, шерсть, шелк, вискоза [128].

Широкое распространение получили пленки на основе полилактида, используемые в качестве пищевой упаковки для свежих продуктов [129]. Помимо изделий, контактирующих с пищей, из полилактида делают одноразовую посуду, оберточную и ламинирующую пленку, а также тарелки и контейнеры для блюд, используемые при доставке. Достоинствами таких материалов являются жесткость, прозрачность, стойкость к деформациям и специальные барьерные характеристики (аромат и вкус). Хотя до полной замены синтетических упаковочных пленок экологически чистыми все еще далеко, данное направление стремительно набирает обороты.

Помимо необходимости снижения себестоимости производства среди недостатков полилактида выделяют трудность достижения механических и влагобарьерных свойств, сравнимых с обычными синтетическими полимерами, при сохранении его биодеградируемости. Устранение подобных проблем чрезвычайно важно при производстве, транспортировке, хранении и конечном использовании продуктов на основе биополимера [130].

#### 1.2.1. Термодинамические свойства полилактида

Физические характеристики полилактида, а также механические и деформационные свойства зависят от его температуры расстеклования. В твердом состоянии этот полимер может быть аморфным или частично кристаллическим в зависимости от стереохимии и термического поведения. Для аморфного полимера температура стеклования  $T_{\rm g}^{\rm o}$  является одним из наиболее важных параметров, поскольку при данной температуре и выше происходят резкие изменения подвижности полимерных цепей. Значения  $T_{\rm g}^{\rm o}$  и температуры плавления  $T_{\rm fus}^{\rm o}$  для частично кристаллического полилактида необходимы для прогнозирования его термического поведения [72]. Данная информация позволяет определять рабочие

температуры в различных областях применения полимера, а также термический предел его использования.

Значение температуры расстеклования зависит от молекулярной массы полилактида, стереорегулярности цепи и доли стереоизомеров в ней. С увеличением молекулярной массы температура возрастает, а, следовательно, чем короче цепь, тем она подвижнее [131].

Продуктом сополимеризации стереоизомеров поли(L-) и поли(D-лактидов) являются цепи с менее упорядоченной структурой, чем у исходных полимеров. Хаотичность структуры характеризуется более низкими значениями температур расстеклования, что также связано с движением звеньев цепи. Так,  $T_{\rm g}^{\rm o}$  рацемического полилактида примерно на 8°C ниже, чем для чистого [99]. Аналогичное поведение наблюдается и для значений температур плавления, зависящих от молекулярной массы [100]. Выше значения температуры плавления полилактидов происходит подвижность всей полимерной цепи, и механические свойства практически сводятся к нулю (табл. 10).

Таблица 10. Температуры плавления образцов полилактида

Образец	$T_{\scriptscriptstyle fus}^{\rm o}$ (°C)
поли(L-лактид)	95 – 98
поли(D-лактид)	95 – 98
мезоформа	53 – 54
рацемическая смесь	122 - 126

Известно, что тепловые, механические и биодеградационные характеристики полилактида зависят от выбора и распределения стереоизомеров внутри полимерных цепей. Так, значения температур стеклования и плавления поли(L-лактида) уменьшаются за счет увеличения содержания D-изомера (табл.11) [118].

Важно отметить, что по сравнению с другими крупнотоннажными полимерами, относительно низкое значение температуры расстеклования  $T_{\rm g}^{\rm o}$  полилактида считается недостатком. Перспективным способом увеличения  $T_{\rm g}^{\rm o}$ 

является введение больших пространственных групп непосредственно в полимерную цепь или закрепление полярных групп на боковых цепях для взаимодействий. Кроме увеличения цепочечных τογο, ДЛЯ обеспечения возможности использования полилактида при высоких температурах создаются полимерами, характеризующимися смесевые композиции  $\mathbf{c}$ высокими температурами расстеклования [100].

**Таблица 11.** Температуры расстеклования и плавления образцов полилактида с различным соотношением изомеров

Соотношение L/D изомеров	T <sub>g</sub> (°C)	$T^{ m o}_{\scriptscriptstyle fus}({ m ^{\circ}C})$
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

Авторы работы [101] исследовали термическую устойчивость полилактида с помощью термогравиметрического анализатора Q500 (рис. 18). Образец нагревали в атмосфере азота со скоростью потока 10°С/мин. В качестве продувочного газа был использован азот, скорость потока газа составляла 25 мл/мин. Установлено, что полилактид термически устойчив вплоть до 312°С.

Проведение термоокислительной деструкции показало, что характер разложения в среде кислорода одинаков, а температура на 10 °C выше. Определено, что независимо от температуры воздействия температура расстеклования имеет тенденцию к снижению, в то время как температура плавления, а также степень кристалличности увеличиваются в процессе окисления [102].

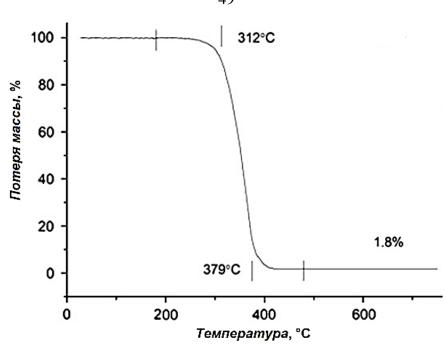


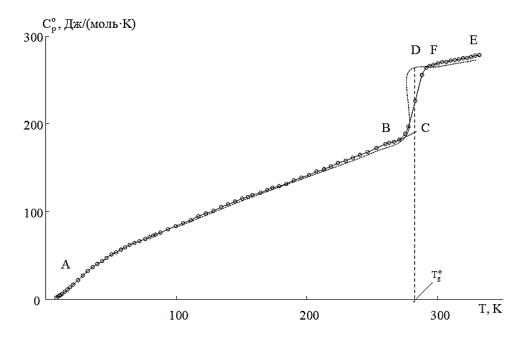
Рис. 18. ТГ-кривая полилактида

В работе [103] калориметрически определены температурная зависимость теплоемкости полилактида в области 7 – 430 К и его энергия сгорания.

Для изучения теплоемкости в области 6-350 К был использован адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3. В результате поверки надежности работы калориметра установили, что аппаратура и методика позволяют получать результаты с погрешностью в основном около 0.2%. Перед началом измерений образец полилактида был откачен в вакууме до постоянной массы для удаления связанной и адсорбционной воды.

Экспериментальные значения теплоемкости и сглаженная кривая приведены на рис. 19. В изученном температурном диапазоне полилактид находился в стеклообразном (участок **AB**) и высокоэластическом (участок **FE**) состояниях. Резкое увеличение теплоемкости в области  $270-300~{\rm K}$  (участок **BF**) обусловлено переходом полилактида из стеклообразного в высокоэластическое состояние, температура расстеклования  $T_{\rm g}^{\rm o}=277~{\rm K}.$ 

Значения теплоемкости полилактида в области от 0 K до температуры начала измерений (табл. 12) были получены экстраполяцией зависимости  $C_p^{\circ} = f(T)$  по функции теплоемкости Дебая.



**Рис. 19.** Температурная зависимость теплоемкости полилактида. AC – стеклообразное состояние, FE – высокоэластическое состояние

Таблица 12. Стандартные термодинамические функции полилактида [103]

<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)],$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
1,11	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль
	(	остояние		
0	0	0	20	0
5	0.628	0.000821	20.5	0.102
50	45.17	1.043	54.7	1.676
100	82.29	4.257	97.8	5.490
150	112.4	9.133	136.9	11.36
200	139.5	15.44	173.0	_
250	167.0	23.12	207.1	19.10
277	180	27.8	225.6	34.61
	Вы	сокоэластическое	состояние	
277	260.5	27.80	225.6	34.61
298.15	264.8	33.40	244.4	39.39
300	265.2	33.88	246.0	39.92
330	273.0	41.96	271.7	47.60
360	280.7	50.26	295.8	56.23

Для определения энергии сгорания образец полилактида сжигали в тонкостенном кварцевом тигле в присутствии бензойной кислоты. Для проведения процесса использовали специально очищенный кислород (начальное давление 30 атм). Анализ продуктов сгорания на содержание углекислого газа проводился после каждого опыта. Следует отметить, что образование окиси углерода и сажи не наблюдалось.

Расчеты проведены для следующей реакции сгорания:

$$C_6H_8O_4(B.3.) + 6O_2(\Gamma) \rightarrow 6CO_2(\Gamma) + 4H_2O(\pi)$$
 (2)

При определении энергии сгорания  $\Delta_c U$  по экспериментальным данным вводились все необходимые термохимические поправки. На основании полученных значений рассчитаны стандартные энергия  $\Delta_c U^\circ$  и энтальпия сгорания  $\Delta_c H^\circ$  полилактида. При определении энтальпии образования  $\Delta_t H^\circ$  изученного вещества использовали справочные данные о термодинамических параметрах образования продуктов его сгорания. Рассчитанное значение абсолютной энтропии при 298.15 K, с учетом данных об абсолютных энтропиях соответствующих простых веществ, позволили вычислить стандартную энтропию образования полилактида  $\Delta_t S^\circ$ . Функция Гиббса образования  $\Delta_t G^\circ$  получена с использованием уравнения Гиббса-Гельмгольца (табл. 13).

**Таблица 13.** Стандартные термодинамические параметры полилактида при T = 298.15 K [103]

$-\Delta_{\rm c} H^{\circ}$ $-\Delta_{\rm f} H^{\circ}$		$-\Delta_{ m f}G^\circ$	$-\Delta_{\mathrm{f}}S^{\circ}$ ,
	Дж/(К∙моль)		
$2703 \pm 1.5$	$800.8 \pm 1.5$	$608.4 \pm 2.2$	$645.3 \pm 0.7$

Полученные данные позволили рассчитать термодинамические параметры синтеза полилактида (табл. 14). Энтропию полимеризации определили по абсолютным значениям энтропий полимера и мономера, функцию Гиббса — по уравнению Гиббса—Гельмгольца.

**Таблица 14**. Стандартные энтальпия ( $\Delta H^{\circ}_{n}$ ), энтропия ( $\Delta S^{\circ}_{n}$ ) и энергия Гиббса ( $\Delta G^{\circ}_{n}$ ) полимеризации DL-лактида [103]

<i>T</i> , K	Физическое состояние реагентов	$-\Delta_{ m pol}H^{\circ},$ кДж/моль	$\Delta_{ m pol}S^{\circ},$ Дж/(К $\cdot$ моль)	$-\Delta_{ m pol}G^{\circ},$ кДж/моль
0	к; с	10.90	20.0	10.9
100	к; с	10.88	23.3	13.2
200	к; с	10.82	23.6	15.5
298.15	к; в.э.	8.7	31.3	18.0
397	к; в.э.	2.1	50.2	22.05
400	ж; ж.	27.0	-13.0	22.0

На основании полученных результатов был сделан вывод о возможности проведения полимеризации лактида во всем исследованном диапазоне температур. Это объясняется отрицательным значением энергии Гиббса процесса и смещением равновесия в сторону образования полилактида.

## 1.2.2. Модификация полилактида

Применение полилактида в медицине и биотехнологии определяет использование экологически чистых методов модификации его структуры и свойств. Композиты на основе полилактида разрабатываются как для изменения его текущих (скорость биодеградации, способность к деформации), так и для придания ему новых функциональных свойств (антибактериальность, огнестойкость и др.) [66].

Стереокомплексы полилактида могут быть получены путем совмещения его различных энантиомеров с одинаковым химическим составом, но с различными стерическими структурами. Начиная с 1987 года, стереокомплекс между поли(L-лактидом) и поли(D,L-лактидом) подробно изучался с точки зрения структуры и функциональных свойств. Улучшенные характеристики полученного продукта позволили применять его при доставке лекарственных препаратов в живых организмах [132].

Отсутствие активных функциональных групп боковых цепей полилактида делает его поверхностные и объемные модификации довольно сложной задачей. Изменение структуры полилактидной цепи за счет введения разветвлённых участков позволяет влиять на свойства полимера и как следствие расширить области его применения.

В литературе встречается достаточное количество работ, посвященных сополимеризации полилактида другими мономерами  $\mathbf{c}$ лактонного гидрофильными макромономерами (полиэтиленгликоль), мономерами функциональными группами (такими как амино-и карбонильные группы) или смешиванию с материалами [59, 64, 68, 69, 76, 100, 101, 124, 125]. другими Процесс может проходить двумя путями: 1) через поликонденсацию молочной образованием кислоты другими мономерами низкомолекулярных сополимеров; 2) через сополимеризацию кольца лактида с циклическими и линейными мономерами с целью получения высокомолекулярных сополимеров.

Карбонильные и гидроксильные группы, присутствующие в молочной кислоте, делают возможным сополимеризацию путем поликонденсации, например, с капролактоном, диолами или диазосединениями. Ключевым преимуществом такого процесса является контроль над концевыми группами полимеров [59]. Полученные сополимеры показали отличные ферментативные и деградационные свойства, содержат в составе определенные функциональные группы и имеют определенную молекулярную массу.

Сополимеризация с раскрытием цикла лактида распространена при совмещении полимера с веществами, содержащими гидроксильные группы (спирты, фенолы) [133]. Такой способ широко используется благодаря возможному контролю над процессом и достижению высоких эксплуатационных свойств сополимера.

Блочная модификация полилактида используется для повышения его механических свойств, гидрофильности, скорости деградации, технологичности и степени кристалличности. Синтез привитых сополимеров представляет собой перспективный метод, позволяющий изменять растворимость полимера в

различных средах и структуру путем внедрения новых функциональных групп, а также улучшать его биосовместимость [134]. Кроме того, комбинация полезных свойств индивидуальных веществ может быть достигнута и путем приготовления смесевых композиций на их основе [69, 131, 135]. Так, для достижения желаемых свойств полилактид может быть смешан с различными пластификаторами и мономерами (биоразлагаемыми И небиодеградируемыми). В качестве пластификаторов полилактида используют низкомолекулярные соединения (олигомеры молочной кислоты, глицерин, сложные эфиры жирных кислот), а также различные полимеры (термопластичный крахмал, полиэтиленоксид, поли(3-капролактон), поливинилацетат, ацетат целлюлозы). Синтезированные пластифицированные сополимеры характеризуются увеличением стойкости к ударным нагрузкам, деформации при разрыве и эластичности [136].

Из-за плохих механических и барьерных свойств, проявляемых полилактидом, большое количество исследований направлены на их улучшение путем добавления биосовместимых наночастиц, таких как монтмориллонит [137], серебро [138], оксид цинка [139], диоксид титана [140].

Авторами [101, 141] установлено, что термическая стабильность полилактида улучшается при добавлении определенных наночастиц или их особого количества. Так, нанокомпозит на основе полилактида и сепиолита обладает большей устойчивостью за счет хорошей дисперсности и сильного межфазного взаимодействия силанольных групп (Si–OH) на сепиолите с эфирными группами полимера (рис. 20).

В работе [141] нанооксиды алюминия и меди были легированы в полилактидную матрицу с использованием ультразвука и метода литья растворов. Чистые и легированные образцы были проанализированы методами ТГА и ДСК с целью возможного использования образцов в качестве полупроводниковых полимерных материалов.

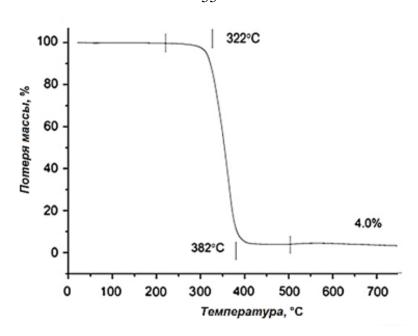


Рис. 20. ТГ-кривая нанокомпозита на основе полилактида и сепиолита

ТГ-анализ был проведен для изучения закономерностей термической деструкции чистых и легированных образцов полилактида (табл. 15). Было показано, что образец, легированный 1 мг нанооксидом меди, начал термически разлагаться раньше всех остальных при температуре 223 °C, что свидетельствует о его низкой термостойкости, а образец, легированный 1 мг нанооксида алюминия, является самым термически стабильным.

Таблица 15. Результаты ТГ-анализа образцов полилактида [141]

Образец	ΔT, °C	Масса оставшегося образца при $T = 600$ °C, %
ПЛА	240 - 362	11.63
1 мг Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250 - 362	10.64
3 мг Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230 - 350	11.49
1 мг СиО	223 - 363	11.52
3 мг СиО	237 - 363	11.57

Образец, легированный 1 мг нанооксида меди, обладает наиболее широким температурным диапазоном в процессе деградации. Полилактид, легированный 1 мг нанооксидом алюминия, начал разлагаться позже остальных с меньшим температурным интервалом, оставив при этом минимальное количество образца

при  $T=600\,^{\circ}$ С. В свою очередь, чистый образец полимера оставался в наибольшем количестве при  $T=600\,^{\circ}$ С, что еще раз указывает на увеличение скорости разложения легированных образцов.

Для определения температур расстеклования и плавления использовали ДСК. Все измерения проводились при скорости нагрева  $10 \, ^{\circ}$ С/мин в диапазоне температур  $30 - 250 \, ^{\circ}$ С в среде азота (табл. 16).

Таблица 16. Результаты ДСК-измерений образцов полилактида [141]

Образец	Расстеклование		Плавление			
Ооразец	ΔT, °C	T <sub>g</sub> , °C	ΔT, °C	T <sub>m</sub> , °C	$\Delta_{\mathrm{tr}}H$ , Дж/г	
ПЛА	54 – 58	54	147 – 154	150	14.418	
1 мг Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56 – 60	58	148 – 155	152	11.691	
3 мг Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53 – 56	56	146 – 153	152	18.877	
1 мг СиО	56 – 58	58	147 – 152	152	20.342	
3 мг СиО	55 – 59	57	146 – 151	151	14.748	

Из результатов, представленных в табл. 16, можно сделать вывод, что добавление наночастиц в матрицу полилактида приводит к увеличению температур расстеклования и плавления по сравнению с исходным полимером, при этом наибольшие значения характерны для образцов, содержащих 1 мг нанооксида алюминия и меди. Было отмечено, что нагрев образцов выше 200 °C не вызывает каких-либо существенных изменений в термическом поведении изученных веществ.

# 1.3. Поли(2-этилгексилакрилат): получение, физико-химические характеристики, применение

Непрерывно возрастающие требования к эксплуатационным свойствам полимерных материалов способствовали созданию новых соединений с высоким уровнем физико-механических характеристик. Благодаря наличию различных функциональных групп и способности к модификации, полимерные материалы находят широкое применение в самых разных областях жизнедеятельности человека [60 – 62].

Полиакрилаты представляют собой продукты полимеризации сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислот. Полученные полимеры характеризуются высокой молекулярной массой и свойствами, зависящими от строения заместителей полимерных цепей. Они хорошо известны своей устойчивостью к деформациям, ударной вязкостью, прозрачностью, эластичностью, гибкостью и довольно хорошей термостойкостью. Температура расстеклования таких полимеров обычно значительно ниже комнатной температуры [63]. Полиакрилаты находят свое применение при создании поверхностных покрытий, клеевых составов и текстильных изделий. промышленности и биомедицине.

**Поли(2-этилгексилакрилаты)** (**ПЭГА**) с различной молекулярной массой нашли свое применение благодаря длинноцепочечной разветвленной структуре с низкой температурой стеклования (рис. 21). Наличие объемного заместителя в боковой цепи ПЭГА, содержащего в своем составе восемь атомов углерода, способствует образованию сетки макромолекулярных зацеплений. Такое изменение структуры приводит к увеличению когезионной прочности материалов на основе данного полимера [142].

Образец ПЭГА получают полимеризацией исходного мономера, которая может быть инициирована теплом, перекисями, светом или даже загрязнителями. В присутствии сильных окислителей 2-этилгексилакрилат бурно реагирует с возможным образованием взрывоопасных смесей при воздействии воздуха при температуре выше 82 °C [143].

$$O \longrightarrow O \longrightarrow CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

Рис. 21. Структурная формула поли(2-этилгексилакрилата)

Полнота полимеризации может быть доказана методом ИК-спектроскопии (рис. 22). Отсутствие полосы поглощения при 1730 см<sup>-1</sup>, соответствующей ненасыщенной связи С=С, подтверждает, что образец полимера не содержит остатка мономера [142]. Следует отметить, что химические, физические и токсикологические свойства получаемого ПЭГА могут быть значительно изменены добавками или стабилизаторами [144, 145].

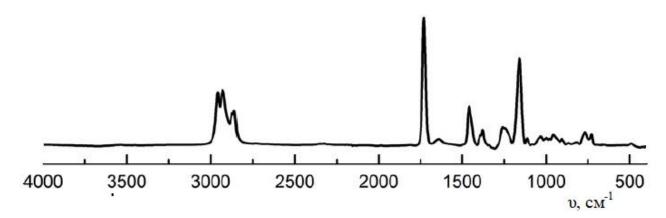
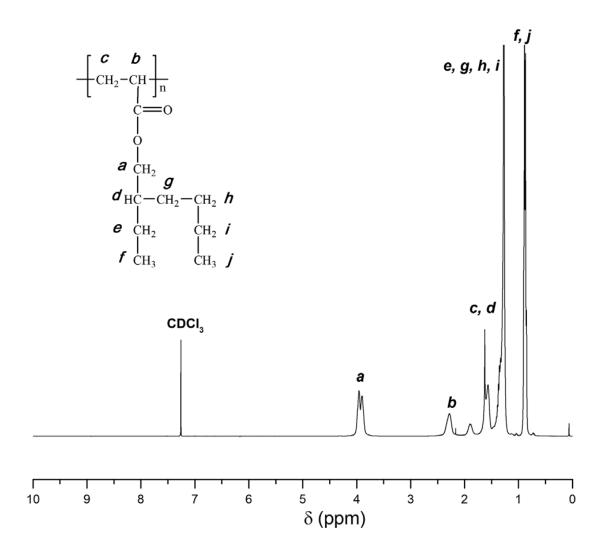


Рис. 22. ИК-спектр синтезированного поли(2-этилгексилакрилата)

Состав и структура ПЭГА подтверждена методом <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии (рис. 23). В качестве растворителя при комнатной температуре использовался дейтерированный хлороформ [62].



**Рис. 23.** <sup>1</sup>Н ЯМР-спектр поли(2-этилгексилакрилата)

Поли(2-этилгексилакрилат) нашел свое применение в качестве пластификатора для поверхностных покрытий, пленок, а также чувствительных к давлению клеевых основ (самоклеящихся полимеров) и лент. Самоклеящиеся полимеры представляют собой особый вид функциональных покрытий, которые предназначены для соединения двух поверхностей друг с другом только физическим контактом без какой-либо химической реакции [146]. Все подобные современные материалы представляют собой мягкие, вязкоупругие полимеры, которые получают свои уникальные свойства за счет термодинамической работы адгезии [147].

Введение полимера в состав клея приводит к увеличению скорости схватывания, а также позволяет соединять материалы, заметно отличающиеся по физико-механическим свойствам. Кроме того, ПЭГА используется при создании

продуктов с высокой абсорбционной способностью, применяющихся для получения быстронабухающих и высокопористых гидрогелей для подгузников и гигиенических изделий. Ежегодный рост и расширение производства красок и покрытий, клеев и герметиков, печатных красок и абсорбирующих полимеров является движущей силой расширения областей применения ПЭГА в мире.

Создание чувствительных к давлению клеевых композиций на основе ПЭГА позволяет сбалансировать такие эксплуатационные характеристики как адгезия и когезия, липкость, прочность на сдвиг и отслаивание, отношение к температурам, твердость и мягкость, а также возможность удаления и стойкость [148].

В работе [149] определено влияние ПЭГА на свойства акриловой эмульсии. Было доказано, что прочность на отслаивание и сдвиг увеличивается с повышением содержания полимера, а липкость, наоборот, уменьшается. Кроме того, добавление ПЭГА оказало сильное влияние на текучесть клея и характеристики смачивания основы. Такое изменение свойств материалов связывают с объемным строением звеньев ПЭГА и их возможным запутыванием.

Помимо того, что ПЭГА является основным компонентом клеевых основ, он может быть использован в производстве нетканых материалов, текстильных и бумажных продуктов, доставке лекарств, в отделке кожи, герметике, в качестве пластификаторов для медицинского применения, а также присадок к смазочным маслам и топливам [150, 151].

В составах красок и покрытий ПЭГА проявляет хорошую водостойкость, при низких температурах, также долговечность, a устойчивость к атмосферным воздействиям (тепло, радиация и др.). Как и для большинства акрилатов, температура стеклования ЭТОГО полимера комнатной, что определяет его высокие адгезионные свойства при низких рабочих температурах. Термическая гибкость ПЭГА позволяет использовать продукты на его основе даже зимой, при этом температура окружающего воздуха не должна быть ниже температуры гибкости материала [152]. По отношению к солнечному свету ПЭГА превосходит бутилакрилат, стирол и винилацетат. За счет наличия гидрофобного компонента в виде 2-этилгексильной группы полимер устойчив к окрашиванию гидрофильными веществами или поглощению в наружных покрытиях [145].

В связи с ростом химического производства особую важность представляет токсичность вещества и степень его влияния на окружающую среду. В процессе производства и переработки ПЭГА выбросы происходят со сточными водами и выхлопными газами. Исходя из физико-химических свойств полимера, большая доля загрязнения приходится на атмосферу, и только небольшие его количества остаются в гидросфере. Из-за короткого периода полураспада выбросов (около 19 часов) [153], ПЭГА можно классифицировать как легко биоразлагаемый полимер.

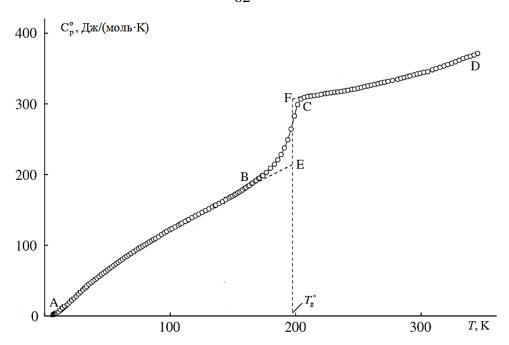
## 1.3.1. Термодинамические свойства поли(2-этилгексилакрилата)

Наряду с имеющимися в литературе сведениями о синтезе сополимеров поли(2-этилгексилакрилата) с различными мономерами [154, 155], все чаще появляются данные о термодинамических свойствах этого полимера.

Так, авторами работы [104] изучена температурная зависимость теплоемкости ПЭГА в области температур 7 – 350 К методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии (рис. 24).

В изученном интервале температур ПЭГА существует в стеклообразном и высокоэластичном состояниях. В диапазоне  $162-212 \, \mathrm{K}$  наблюдается расстеклование полимера (участок ВС), в остальном температурная зависимость теплоемкости в выбранной области не имеет каких-либо особенностей. Параметры стеклования и стеклообразного состояния приведены в табл. 17. Характеристики 2-этилгексилакрилата получены ранее в работе [105] и приведены в табл.17 для сравнения.

Для вычисления стандартных термодинамических функций (табл. 18), температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от температуры начала измерения 7 К до 0 К по функции теории теплоемкости твердых тел Дебая.



**Рис. 24.** Температурная зависимость теплоемкости поли(2-этилгексилакрилата): AB- стеклообразное состояние, CD - высокоэластическое состояние,  $T_{\rm g}^{\rm o}-$  температура расстеклования

**Таблица 17.** Параметры расстеклования и стеклообразного состояния 2-этилгексилакрилата (ЭГА) и поли(2-этилгексилакрилата)

Образец	$\Delta T$ , K	$T_{ m g}^{ m o}$ , K	$\Delta \mathcal{C}_p^{\circ}(T_g^{\circ}),$ Дж/(К·моль)	$S_{conf}^{\circ},$ Дж/(К $\cdot$ моль)	S°(0), Дж/(К·моль)
ПЭГА	162-212	196 ± 1	$87.5 \pm 2$	22 ± 2	22 ± 2
ЭГА [105]	130-148	$142 \pm 1$	$140 \pm 2$	$36 \pm 2$	$36 \pm 2$

**Таблица 18.** Стандартные термодинамические функции поли(2-этилгексилакрилата), M = 184.279 г/моль [104]

<i>T</i> , K	$C_{ m p}^{ m o}(T),$ Дж/(К $\cdot$ моль)	[ <i>H</i> °( <i>T</i> )– <i>H</i> °(0)], кДж/моль	$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)],$ Дж/(К·моль)	$-[G^{\circ}(T)\!\!-\!\!H^{\circ}(0)],$ кДж/моль				
	Стеклообразное состояние							
5	0.752	0.00090	0.251	0.000314				
10	4.94	0.0138	1.86	0.00481				
15	11.5	0.0536	5.01	0.0215				
20	19.35	0.1303	9.365	0.05696				
30	35.73	0.4061	20.33	0.2037				
40	50.79	0.8395	32.69	0.4681				
50	64.48	1.417	45.51	0.8590				
100	122.0	6.410	108.7	4.732				
150	169.8	13.43	167.2	11.65				
196	218.9	22.37	218.9	20.53				
	Вы	сокоэластическое	состояние					
196	306.4	22.37	218.9	20.53				
200	307.5	23.60	225.1	21.42				
250	322.2	39.33	295.3	34.48				
298.15	342.6	55.32	353.7	50.13				
300	343.4	55.96	355.8	50.79				
350	374.4	73.87	411.0	69.97				

Для определения энергии сгорания ПЭГА использовали усовершенствованный калориметр с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа марки В-08 [104]. Энергия сгорания ПЭГА определялась в шести экспериментах, полученные экспериментальные данные приведены в табл. 19. Образец сжигался в полиэтиленовой ампуле в тонкостенном кварцевом тигле. Энергия сгорания использованного полиэтилена определялась в предварительных опытах:  $-\Delta_c U = 46744 \pm 8 \text{ Дж/г}$ .

Расчеты проведены для следующей реакции сгорания:

$$C_{11}H_{20}O_2(B.3.) + 15O_2(\Gamma) \rightarrow 11CO_2(\Gamma) + 10H_2O(\pi)$$
 (3)

**Таблица 19.** Результаты опытов по определению энергии сгорания поли(2-этилгексилакрилата)

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт №3	Опыт №4	Опыт№5	Опыт№6	
m(ПЭГА), г	0.24969	0.25971	0.19861	0.25775	0.18271	0.24196	
m(п.э.), г	0.18252	0.19351	0.19133	0.20151	0.20311	0.19612	
m(х.н.), г	0.00241	0.00289	0.00312	0.00201	0.00250	0.00232	
W, Дж/Ом	75814.1	75814.1	75814.1	75814.1	75814.1	75814.1	
$\Delta R + \Delta(\Delta R)$ , Om	0.22816	0.23965	0.20987	0.24433	0.20965	0.23284	
−∆сU, Дж	17297.9	18168.8	15911.4	18523.6	15894.2	17652.4	
$-\Delta_{\mathrm{c}}U$ (п.э.), Дж	8472.8	8982.9	8881.7	9354.3	9428.6	9104.1	
$-\Delta_{\mathrm{c}}U(\mathrm{x.H.})$ , Дж	40.17	48.43	51.88	33.47	41.84	38.49	
−Δ <sub>f</sub> <i>U</i> (HNO <sub>3</sub> ), Дж	4.61	7.50	6.50	7.21	5.21	8.42	
−Δ <sub>c</sub> U (ПЭГА), Дж/г	35165.2	35154.5	35100.2	35128.4	35130.1	35135.7	
	$(35135.6 \pm 18.5)$						

Условные обозначения:  $m(\Pi \Im \Gamma A)$  — масса использованного вещества;  $m(\pi.э.)$  — масса полиэтилена; m(x.h.) — масса хлопчатобумажной нити; W — энергетический эквивалент калориметра;  $\Delta R + \Delta(\Delta R)$  — это изменение сопротивления платинового термометра с поправкой на теплообмен;  $\Delta_c U$  — полная энергия сгорания;  $\Delta_c U$  ( $\pi.s.$ ) — поправка на энергию сгорания полиэтилена;  $\Delta_c U(x.h.)$  — поправка на энергию сгорания хлопчатобумажной нити;  $\Delta_f U$  ( $\pi.s.$ ) — поправка на энергию образования азотной кислоты;  $\pi.s.$ 0 — энергия сгорания  $\pi.s.$ 1 в условиях калориметрической бомбы, Дж/г

Стандартные термодинамические функции ПЭГА при T = 298.15 К приведены в табл. 20. Энтальпия сгорания  $\Delta_c H^{\bullet}$  рассчитана на основании среднего значения энергии сгорания, приведенного к стандартным условиям. При определении энтальпии образования  $\Delta_f H^{\bullet}$  ПЭГА использовали справочные данные о термодинамических параметрах образования продуктов его сгорания Энтропия образования  $\Delta_f S^{\circ}$  оценивалась по величине энтропии полимера (табл. 18) и литературным данным об абсолютных энтропиях простых веществ. При этом учитывалось значение нулевой энтропии  $S^{\circ}(0)$  для аморфного ПЭГА.

Функция Гиббса образования  $\Delta_f G^{\bullet}$  при той же температуре была рассчитана из значений  $\Delta_f H^{\bullet}$  и  $\Delta_f S^{\circ}$  по уравнению Гиббса–Гельмгольца.

**Таблица 20.** Стандартные термодинамические функции 2-этилгексилакрилата и поли(2-этилгексилакрилата) при T = 298.15 K

Образец	$-\Delta_{\rm c} H^{\circ}$	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\circ}$	$-\Delta_{\mathrm{f}}G^{ullet}$	$-\Delta_{\mathbf{f}}S^{\bullet}$ ,
	кДж/моль			Дж/(моль·К)
ПЭГА [104]	$6482.2 \pm 3.4$	$704.7 \pm 5.4$	$347.5 \pm 6.1$	$1198.2 \pm 2.4$
ЭГА [105]	$6520.2 \pm 3.8$	$666.6 \pm 4.8$	$336.8 \pm 5.5$	$1106.0 \pm 2.4$

Полученные значения позволили рассчитать термодинамические характеристики процесса полимеризации 2-этилгексилакрилата (табл. 21). Как видно из таблицы, энтальпия  $\Delta_{pol}H^{o}$  и энтропия  $\Delta_{pol}S^{o}$  полимеризации в исследуемом интервале температур принимают отрицательные значения. Было установлено, что процесс полимеризации ЭГА в ПЭГА термодинамически разрешен только при температурах ниже 419 K, выше происходит процесс деполимеризации.

**Таблица 21**. Стандартные энтальпия ( $\Delta H^{\circ}_{n}$ ), энтропия ( $\Delta S^{\circ}_{n}$ ) и энергия Гиббса ( $\Delta G^{\circ}_{n}$ ) полимеризации 2-этилгексилакрилата

<i>T</i> , K	Физическое состояние реагентов	$-\Delta_{ m pol}H^{ m o},$ кДж/моль	$-\Delta_{ m pol}S^{\circ},$ Дж/(К $\cdot$ моль)	$-\Delta_{ m pol}G^{\circ},$ кДж/моль
0	c; c	28	13	28
50	c; c	28	24	27
100	c; c	28	35	25
150	ж, с	31	51	23
200	ж; в.э.	37	86	20
250	ж; в.э.	37	89	15
298.15	ж; в.э.	38	92	10
300	ж; в.э.	38	92	10
350	ж; в.э.	39	93	6

Сопоставляя термодинамических параметров значения процесса полимеризации ЭГА с аналогичными характеристиками для других акрилатов при T = 298.15 K (табл. 22), очевидно,  $\Delta_{
m pol} H^{
m o}$ ЧТО значение является положительной величиной. С одной стороны, это может быть обусловлено различиями в энергии стабилизации двойной связи в мономерах. Например, для стирола  $\Delta_{\rm pol}H^{\circ} = -67$  кДж/моль, а для  $\alpha$ -метилстирола —  $\Delta_{\rm pol}H^{\circ} = -29$  кДж/моль [106]. С другой стороны, различия в прочности полиакрилатов также могут уменьшать величину  $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}$ . Сравнительно большое значение  $\Delta_{\text{pol}}S^{\circ}$ , вероятнее всего, обусловлено низкой температурой ПЭГА.

**Таблица 22.** Термодинамические характеристики полимеризации акрилатов в полиакрилаты при T = 298.15 K

Образец	Физическое состояние реагентов	$-\Delta_{ m pol}H^{ m o},$ кДж/моль	$-\Delta_{ m pol}S^{\circ},$ Дж/(К $\cdot$ моль)
Метилакрилат [106]	ж; в.э	55.4	117
Этилметакрилат [106]	ж; с	57.9	126
н-Бутилметакрилат [107]	ж; с	62.7	143
2-этилгексилакрилат	ж; в.э.	38	92

### 1.3.2. Создание композиций на основе акриловых мономеров

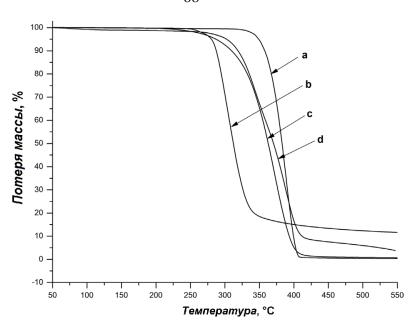
Сложные эфиры акриловой кислоты, в целом, представляют собой универсальное семейство строительных блоков для тысяч композиций на их основе. Процесс сополимеризации может привести к получению заданных свойств, необходимых в широком диапазоне конечных применений. Мономер стирола и короткоцепочечные акриловые мономеры, такие как метилметакрилат, производят более твердые сополимеры с высокими когезионными и прочностными характеристиками. Длинноцепочечные мономеры, такие как 2-этилгексилакрилат и бутилакрилат, обеспечивают мягкие, гибкие, липкие полимеры с более низкими прочностными характеристиками [150].

Функциональные мономеры, среди которых диацетонакриламид, метакриловая кислота, глицидилакрилаты и малеиновый ангидрид, могут быть включены в качестве сшивающих агентов и/или ускорителей отверждения. Введение мономеров, таких как акрилонитрил и метакриламид, улучшает устойчивость материалов к растворителям и маслам [155].

Авторы работы [62] проводили привитую сополимеризацию поли(2-этилгексилакрилата) на крахмал и последующее смешение данного сополимера с полилактидом. Акриловый полимер выбран на основе его легкой полимеризации и наличия большого гидрофобного компонента в виде 2-этилгексильной группы. ПЭГА является по своей природе мягким и липким материалом, в связи с этим интересно было проверить, могут ли привитые цепи полимера проявлять межфазный адгезионный эффект в смеси полученного сополимера с полилактидом, а также, каким образом вещества влияют на физико-химические свойства друг друга.

Методом термогравиметрического анализа была оценена устойчивость образовавшейся смеси по сравнению с исходными крахмалом, полилактидом и ПЭГА (рис. 25). Результаты показали, что смешивание с привитым сополимером не снижает термическую стабильность полилактида, что важно с точки зрения его обработки. В свою очередь, сополимеризация ПЭГА и крахмала смещает его разложение в сторону более высоких температур.

Кроме того, было доказано, что адгезивные свойства поли(2этилгексилакрилата) проявляются и в его сополимерах. Предполагая, что большая часть гидрофобного полимера концентрируется на внешней поверхности частиц крахмала, его присутствие на границе раздела между частицами крахмала и матрицей полилактида оказывает компатибилизирующий эффект, который помогает уменьшить тенденцию к межфазному разделению.



**Рис. 25.** ТГ-кривые полилактида (а), крахмала (b), поли(2-этилгексилакрилата) (c), смеси привитого сополимера крахмал/ПЭГА с полилактидом (d)

В настоящее время большой интерес вызывает применение ПЭГА в качестве сырья для синтеза нанокомпозитных материалов. Так, в работе [156] исследованы физико-химические свойства нанокомпозита на основе полистирол-сополи(2-этилгексилакрилата) со слоистым силикатом.

По результатам ДСК-исследования было выявлено, что температура стеклования сополимера ПС-ПЭГА уменьшается при увеличении содержания ПЭГА, что объясняется объемным строением полимера (табл. 23). Повышение температуры стеклования сополимеров после добавления силикатов является предотвращения перемещения полимерных цепей в накокомпозита. В связи с этим сшивка рассматривается как важный фактор, устойчивость влияющий на полимеров путем ограничения движения молекулярных цепей.

По данным проведенных исследований, добавление наноматериалов в матрицу полимеров улучшает их механические, термические, огнезащитные, реологические и барьерные свойства.

**Таблица 23.** Результаты ДСК-исследования полистирола (ПС), поли(2-этилгексилакрилата) (ПЭГА) и сополимеров на их основе

Образец	$T_{\rm g}^{\rm o}$ ,°C	
ПС	100	
ПЭГА	77	
ПС/ПЭГА 0.0%	87	
ПС/ПЭГА 0.3%	93	
ПС/ПЭГА 0.5%	96	
ПС/ПЭГА 1.0%	98	

% - содержание силиката

Таким образом, очевидно, что акриловые полимеры привлекают значительное внимание и находят все большее применение в различных отраслях промышленности. Создание полимерных композиций на их основе позволяет получить материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, однако их состав и метод совмещения определяется требуемым для практики комплексом свойств нового материала.

#### ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Калориметрическая аппаратура, методики эксперимента

2.1.1. Адиабатическая теплофизическая автоматизированная установка для изучения теплоемкости в области 6 – 350 K

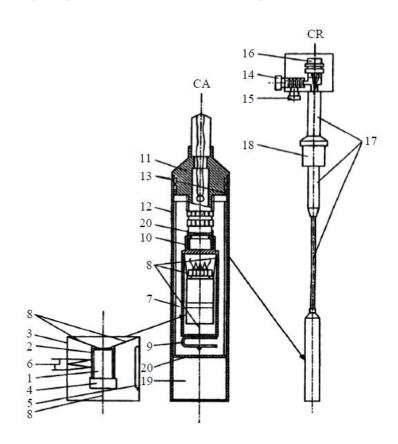
Для изучения теплоемкости веществ в области 6 – 350 K, а также определения характеристик их превращения применяется прецизионный полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ–3 (АОЗТ "Термис", п. Менделеево, Московская область). Конструкция установки и порядок ее работы подробно описаны в работах [157, 158].

Схема калориметра представляет собой совокупность трех основных частей: миникриостат погружного типа (I), блок аналогового регулирования (II) и компьютерно-измерительная система КИС (III), при помощи которой все измерения управляются автоматически (рис. 26).

В верхней части криостата (СR) располагаются вентиль (14), системы предварительного вакуумирования (15) и соединительные провода. Нижняя часть криостата - калориметрическое устройство, погружаемая в хладагент. Для измерения теплоемкости ниже 80 К используют жидкий гелий, выше 80 К — жидкий азот. Тонкостенная стальная трубка (17) герметично соединяет верхнюю и нижнюю части криостата. Гайка (18) предотвращает криостат от потерь хладагента, а также закрепляет конструкцию в сосуде Дьюара.

Калориметрическая ампула (1) — тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5 ⋅см<sup>3</sup> и массой 1.8 г, закрывающийся для герметизации бронзовой крышкой с индиевым уплотнением (4). Место расположения ампулы — медный экран (2) с прикрепленным на нем нагревателем. Медный экран (2) и калориметрическая ампула (1) с крышкой (4) располагаются внутри адиабатического экрана (3), в котором они закреплены с помощью нейлоновой нити (8) на текстолитовой трубке (10). Нижний конец трубки (10) приклеен к экрану (3), а верхний закреплен на втулке (11). Вакуум между втулкой (11) и

стаканом (2) создается с помощью специальной пасты марки «КПТ-8» и поддерживается внутри криостата угольным адсорбентом (19).



**Рис. 26.** Схема калориметрического устройства (CA) и криостата (CR) БКТ-3

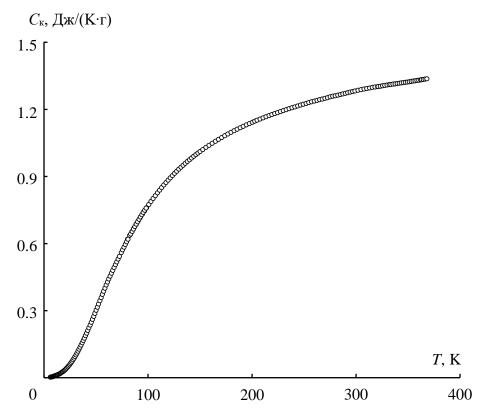
- 1 титановая калориметрическая ампула; 2 медный экран; 3 медный адиабатический экран;
  - 4 бронзовая крышка; 5 железо-родиевый термометр сопротивления; 6 железо-медная термопара; 7 экран, покрытый лавсановой плёнкой и полированным алюминием;
    - 8 нейлоновая нить; 9 стальная пружина; 10 текстолитовая трубка; 11 втулка;
- 12 вакуумный стакан; 13 канавки на втулке; 14 вентиль; 15 патрубок для соединения с системой предварительного вакуумирования; 16 разъём колодка соединительных проводов; 17 стальная трубка; 18 гайка; 19 угольный адсорбер; 20 алюминиевые диски

Для измерения температуры ампулы с веществом используется железородиевый термометр сопротивления ( $R^{\circ}$ = 100 Ом) (5). Расположение термометра внутри адиабатического экрана (3) связано с необходимостью уменьшения калориметрической ампулы. Возникающая теплоемкости пустой температур между ампулой (1) и первым адиабатическим **(3)** четырехспайной дифференциальной **(6)**. контролируется термопарой K,  $1.10^{-3}$ Чувствительность термометрической схемы аналого-цифрового

преобразователя — 0.1 мкВ. Быстродействие компьютерно-измерительной системы — 10 измерений в секунду.

Блок аналогового регулирования (II) используется для поддержания заданной разности температур. Совокупность программ и аппаратных методик позволяет не только управлять процессом измерения поступающих сигналов, но и способствует последующей математической обработке полученных результатов. КИС (III) определяет количественные характеристики процесса, среди которых мощность нагревателя калориметра, время протекания тока, температура калориметрической ампулы, а также обрабатывает и преобразовывает информацию в виде, требуемом для дальнейшего использования.

Калибровка калориметра осуществляется путем измерения теплоемкости пустой калориметрической ампулы ( $C_{\rm k}$ ) (рис. 27). Из температурной зависимости следует, что  $C_{\rm k}$  плавно увеличивается в диапазоне 5 – 340 К. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек теплоемкости от усредняющей кривой в указанном интервале температур составляет 0.16 %.



**Рис. 27.** Температурная зависимость теплоемкости пустой калориметрической ампулы

Проверка надежности работы калориметра осуществляется путем измерения теплоемкости стандартных эталонных образцов (бензойной кислоты, корунда, меди особой чистоты). В табл. 24 и табл. 25 приведены полученные значения теплоемкости эталонного образца меди марки «ОСЧ 11-4» и бензойной кислоты марки «К–3». Отклонения полученных значений  $C_{\rm p}^{\rm o}$  от паспортных данных составляют  $\pm (1.5-2)$  % в интервале 5–17 K,  $\pm 0.5$ % в области 17–40 K и  $\pm (0.2-0.3)$  % в области T > 40 K.

Таблица 24. Теплоёмкость эталонного образца меди марки «ОСЧ 11-4»

	С , Дх	к/(К·моль)			Ср, Дх	к/(К·моль)	
<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	$\Delta$ , %	<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	$\Delta$ , %
6.11	0.0149	0.0151	1.32	22.78	0.7059	0.7041	-0.25
7.01	0.0215	0.0213	-0.94	25.12	0.9694	0.9667	-0.28
8.15	0.0321	0.0315	-1.90	27.45	1.284	1.282	-0.16
9.84	0.0524	0.0528	0.76	30.43	1.760	1.758	-0.11
10.64	0.0652	0.0659	1.06	33.05	2.244	2.238	-0.27
11.25	0.0786	0.0773	-1.68	35.40	2.717	2.710	-0.26
11.98	0.0927	0.0929	0.21	37.75	3.211	3.217	0.19
12.88	0.1160	0.115	-0.87	40.01	3.721	3.730	0.24
13.72	0.140	0.140	0	42.11	4.232	4.226	-0.14
14.87	0.182	0.179	-1.67	44.49	4.788	4.802	0.29
15.06	0.189	0.186	-1.61	47.47	5.552	5.540	-0.22
16.10	0.2307	0.2296	-0.48	49.82	6.121	6.127	0.10
17.34	0.2898	0.2907	0.31	52.33	6.748	6.755	0.10
18.05	0.3323	0.3307	-0.48	55.01	7.433	7.421	-0.16
18.73	0.3719	0.3726	0.19	57.36	8.006	7.997	-0.11
20.39	0.4901	0.4907	0.12	60.32	8.730	8.711	-0.22

**Таблица 24.** Продолжение

	$C_{ m p}^{ m o}$ , Дх	к/(К·моль)			$C_{ m p}^{ m o}$ , Дх	к/(К·моль)	
<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	Δ, %	<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	$\Delta$ , %
63.12	9.355	9.368	0.14	172.01	21.52	21.57	0.23
65.56	9.914	9.926	0.12	177.89	21.86	21.81	-0.23
67.91	10.47	10.45	-0.19	183.87	22.05	22.03	-0.09
70.27	10.98	10.96	-0.18	189.23	22.24	22.22	-0.09
72.60	11.48	11.45	-0.26	194.59	22.43	22.40	-0.13
75.55	12.00	12.04	0.33	199.95	22.53	22.56	0.13
78.13	12.51	12.54	0.24	205.31	22.68	22.72	0.18
80.68	13.00	13.01	0.08	212.35	22.95	22.91	-0.17
83.03	13.47	13.43	-0.30	218.67	23.01	23.07	0.26
85.48	13.90	13.86	-0.29	225.06	23.26	23.22	-0.17
88.17	14.33	14.30	-0.21	231.42	23.39	23.36	-0.13
94.02	15.18	15.20	0.13	237.78	23.52	23.49	-0.13
99.88	15.96	16.01	0.31	244.38	23.58	23.62	0.17
105.73	16.77	16.75	-0.11	250.73	23.70	23.74	0.17
111.59	17.45	17.41	-0.22	257.25	23.82	23.86	0.17
117.45	18.05	18.01	-0.22	262.62	23.96	23.94	-0.08
122.46	18.55	18.48	-0.38	268.29	24.02	24.04	0.08
127.49	18.86	18.92	0.32	274.31	24.08	24.13	0.20
133.14	19.38	19.36	-0.10	279.61	24.22	24.20	-0.08
138.25	19.79	19.73	-0.30	280.28	24.24	24.21	-0.12
143.55	20.06	20.08	0.10	283.15	24.28	24.25	-0.12
148.69	20.43	20.40	-0.15	288.51	24.31	24.33	0.08
154.41	20.77	20.72	-0.24	290.11	24.37	24.35	-0.08
160.32	20.99	21.03	0.19	296.34	24.39	24.43	0.16
166.15	21.24	21.31	0.33	302.01	24.48	24.50	0.08

Таблица 24. Окончание

	С, Дж	к/(К·моль)			С, Д	к/(К·моль)	
<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	Δ, %	<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	$\Delta$ , %
307.44	24.54	24.57	0.12	334.81	24.88	24.87	-0.04
312.66	24.66	24.63	-0.12	339.17	24.92	24.91	-0.04
318.30	24.73	24.69	-0.16	343.88	24.98	24.95	-0.12
321.85	24.68	24.73	0.20	347.08	24.97	24.99	0.08
325.47	24.75	24.77	0.08	349.25	24.98	25.01	0.11
330.22	24.84	24.82	-0.08				

Таблица 25. Теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки К-3

	C <sub>p</sub> , Дх	ж/(К·моль)			C <sub>p</sub> , Д	к/(К∙моль)	
<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	Δ, %	<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	Δ, %
6.39	0.507	0.513	+1.2	18.82	9.778	9.775	-0.03
7.14	0.732	0.737	+0.68	19.74	10.79	10.76	-0.28
7.47	0.841	0.850	+1.1	20.68	11.82	11.77	-0.42
7.98	1.04	1.05	+0.95	21.62	12.88	12.80	-0.62
8.57	1.30	1.30	0	22.60	13.97	13.89	-0.57
9.13	1.56	1.58	+1.3	23.68	15.08	15.08	0
9.67	1.85	1.87	+1.1	26.19	17.83	17.85	+0.11
10.20	2.18	2.20	+0.91	27.54	19.41	19.34	-0.36
10.76	2.57	2.54	-1.2	28.92	20.95	20.83	-0.58
11.30	2.94	2.96	+0.68	30.43	22.60	22.45	-0.67
11.86	3.35	3.32	-0.90	33.15	25.30	25.23	-0.28
13.21	4.41	4.38	-0.68	37.55	29.41	29.49	+0.27
13.97	5.06	5.02	-0.79	39.81	31.27	31.48	+0.67
14.76	5.79	5.74	-0.87	42.96	33.99	34.20	+0.61
15.56	6.50	6.48	-0.31	44.38	35.15	35.33	+0.51
16.28	7.160	7.179	+0.26	47.81	37.78	37.95	+0.45
17.95	8.912	8.864	-0.54	49.99	39.27	39.48	+0.53

**Таблица 25.** Продолжение

	C <sub>p</sub> , Дх	к/(К·моль)			$C_{ m p}^{ m o}$ , Дх	ж/(К·моль)	
<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	$\Delta$ , %	<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	Δ, %
52.64	41.10	41.29	+0.46	188.65	97.72	97.78	+0.06
53.61	41.76	41.94	+0.43	193.03	99.52	99.58	+0.06
56.64	43.80	43.91	+0.25	198.58	102.1	101.9	-0.20
60.67	46.25	46.28	+0.06	201.15	102.9	102.9	0
64.71	48.39	48.49	+0.20	201.21	103.0	103.0	0
66.71	49.56	49.50	-0.12	203.17	104.1	103.9	-0.19
74.69	53.42	53.47	+0.09	203.89	104.4	104.1	0.27
76.36	53.98	54.08	+0.18	206.57	105.5	105.2	0.25
78.24	55.01	54.90	-0.20	209.34	106.8	106.3	0.46
80.48	55.90	55.88	-0.04	212.21	107.5	107.5	0
83.05	57.03	56.98	-0.09	215.08	108.7	108.9	-0.17
89.16	59.61	59.50	-0.18	217.94	110.1	110.0	0.08
92.46	60.79	60.90	+0.18	222.61	112.1	112.0	0.05
95.65	62.07	62.17	+0.16	223.65	112.3	112.4	-0.12
98.74	63.21	63.24	+0.05	226.72	114.2	113.8	0.37
99.41	63.51	63.50	-0.01	228.99	114.6	114.8	-0.22
104.41	65.63	65.50	-0.20	231.82	116.1	1160.0	0.12
107.29	66.62	66.49	-0.20	236.05	117.2	117.8	-0.51
110.10	67.70	67.58	-0.18	238.10	118.2	118.7	-0.43
115.49	69.65	69.56	-0.23	239.62	119.0	119.4	-0.37
160.02	86.49	86.41	-0.09	240.39	119.7	119.9	+0.17
160.28	86.51	86.57	+0.07	241.08	120.1	120.0	-0.08
161.63	87.14	86.99	-0.17	243.05	121.1	120.9	-0.16
162.32	87.41	87.28	-0.14	248.39	123.4	123.2	-0.16
169.36	90.81	90.06	-0.20	250.87	124.5	124.3	-0.15
170.79	90.85	90.62	-0.25	252.72	125.4	125.6	+0.16
174.86	92.31	92.25	-0.07	254.79	125.8	125.9	+0.08
177.05	93.30	93.09	-0.23	257.02	126.8	127.0	+0.16
183.95	96.01	95.92	-0.10	259.36	128.0	127.9	-0.08

77

Таблица 25. Окончание

	$C_{ m p}^{ m o}$ , Дх	к/(К·моль)			С <sub>р</sub> °, Дх	к/(К∙моль)	
<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	Δ, %	<i>T</i> , K	данные автора	паспортные данные	$\Delta$ , %
261.83	128.9	129.1	+0.15	310.79	152.6	152.6	0
264.34	130.3	130.1	-0.15	314.27	154.3	154.2	-0.06
266.93	131.8	131.6	-0.15	317.74	155.6	155.9	+0.20
267.65	132.0	132.2	+0.15	321.20	157.4	157.6	+0.13
269.51	132.3	132.4	+0.08	324.66	159.0	159.3	+0.19
269.70	132.8	132.6	-0.15	328.11	160.9	161.2	+0.19
274.87	134.8	134.8	0	331.56	162.6	163.1	+0.31
277.64	136.0	136.1	+0.07	335.00	163.9	164.2	+0.18
280.50	137.1	137.0	-0.07	338.45	167.3	167.2	-0.06
285.51	139.0	139.2	+0.14	341.88	169.2	169.5	+0.18
294.35	144.7	145.0	+0.21	345.30	169.9	170.2	+0.18
300.94	148.3	148.0	-0.20	348.73	171.9	172.1	+0.12
303.85	149.5	149.4	-0.08	352.14	172.6	173.0	+0.23
307.34	150.9	150.9	0				

### Методика измерений

Подробный подход и техника измерений опубликованы в работах [157,158]. Контроль за ограничением обмена теплоты с окружающей средой (адибатичности режима) осуществляется аналоговым регулятором температуры. Нагрев в опытах осуществлялся в течение 2-5 минут, зафиксированный объем температуры  $-0.6-1.0~{\rm K}$  в интервалах температур от 5 до 50 K и  $1.5-3.0~{\rm K}$  при  $T>50~{\rm K}$ . Тепловое равновесие устанавливалось в течение  $6-15~{\rm M}$ инут, за исключением областей физических превращений, для которых время увеличивалось до  $15-30~{\rm M}$ инут.

Для расчета молярной теплоемкости изученных образцов использовали уравнение (4):

$$\mathbf{C}_{p}^{o} = \left[ \left( \int_{0}^{\tau} \mathbf{U} \cdot I dT \right) / \left( T_{2} - T_{1} \right) - \mathbf{C}_{\kappa}^{o} \right] \cdot M / m, \tag{4}$$

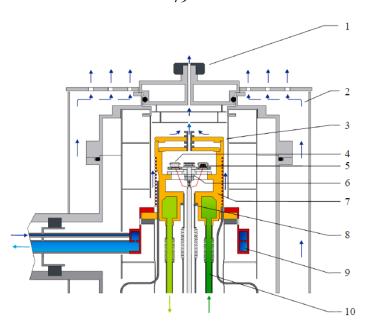
где  $C_{\rm K}$  - теплоемкость пустой калориметрической ампулы,  $\int_0^{\tau} UI{
m d} t$  - количество введенной энергии, U - падение напряжения в нагревателе, I - сила тока, t - время пропускания тока через нагреватель,  $T_1$  и  $T_2$  - температуры калориметра до и после его нагрева, m и M - масса образца исследуемого вещества и его молекулярная масса соответственно.

# 2.1.2. Дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока DSC 204 F1 Phoenix

Термическое поведение конденсированных веществ в интервале температур 90-1000 K, а также их удельная теплоемкость может быть исследована с использованием высокочувствительного полностью автоматизированного калориметра DSC  $204 \ F1 \ Phoenix$  с  $\mu$ -сенсором (NETZSCH-Gerätebau, Германия) с погрешностью  $\pm 2\%$ . Схема измерительной ячейки калориметра приведена на рис. 28. Конструкция и порядок работы прибора описаны в работах [159, 160].

Возможность использования небольших масс (несколько мг) при проведении эксперимента позволяет исследовать 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 K, энтальпии переходов —  $\pm$  1%.

Образцы измеряли со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин. В качестве продувочного газа был использован аргон высокой чистоты, скорость потока газа составляла 25 мл/мин. Масса образца, загруженного в алюминиевый тигель, не превышала 10 мг.



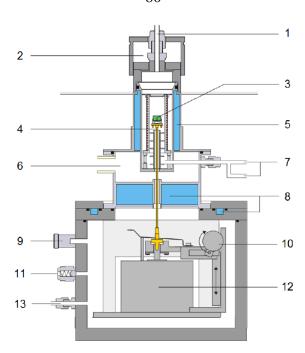
**Рис. 28.** Схема измерительной ячейки калориметра DSC 204 *F1 Phoenix* 

- 1 выходное отверстие для газа; 2 система воздушного охлаждения; 3 защитный газ;
  - 4 стандарт; 5 образец; 6 сенсор постоянного теплового потока; 7 печной блок;
- 8 продувочный газ; 9 циркулирующее охлаждение; 10 система охлаждения азотом

### 2.1.3. Термогравиметрический анализатор TG 209 F1 Iris

Для получения информации о термической устойчивости и составе исследуемых веществ использовали термогравиметрический анализатор TG 209 *F1 Iris* (NETZSCH, Германия). Схема измерительной ячейки прибора приведена на рис. 29.

Изучаемые образцы загружаются в алюминиевые ампулы, исследование проводится в атмосфере аргона высокой чистоты. Скорость потока газа поддерживается постоянной и равной 25 мл/мин, скорость нагревания ампулы с веществом — 5 К/мин. Изменение массы веществ фиксируется с точностью до  $\pm 0.1$  мкг в широком диапазоне температур с использованием термомикровесов ТG 209 *F1 Iris*. Согласно стандартной методике ТГ-анализа [161] за температуру начала разложения вещества принимают температуру, соответствующую потере массы  $\sim 2\%$ .



**Рис. 29.** Схема измерительной ячейки термоанализатора TG 209 F1 Iris

1 – выходное отверстие для газа; 2 – крышка; 3 – образец; 4 – держатель;

- 5 система охлаждения; 6 вакуум; 7 входное отверстие для продувочного газа;
- 8 система термостатирования; 9 датчик давления; 10 подъемник держателя;

11 – предохранительный клапан; 12 – термомикровесы;

13 – входное отверстие для защитного газа

### 2.1.4. Усовершенствованный калориметр сгорания В-08

Для определения энергии сгорания вещества в кислороде используется оболочкой бомбой калориметр В-08 изотермической И статической (Всероссийский перевернутого научно-исследовательский институт типа Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург). метрологии им. Калориметр, аппарат и методика описаны в литературе вспомогательный [162, 163]. Усовершенствования прибора связаны с повышением качества измерений, а также улучшения условий проведения эксперимента. Точность определения 0.1 - 0.02%энтальпии сгорания вещества обусловлена необходимостью постоянства температуры в рабочем помещении в пределах 0.5 К. Схема калориметра представлена на рис. 30.

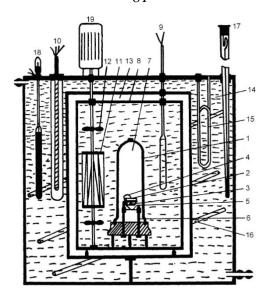


Рис. 30. Калориметр сгорания В-08

1 — калориметрическая бомба; 2 — платиновый тигель; 3 — сжигаемое вещество; 4 — хлопчатобумажная нить; 5 — проволока накаливания; 6 — электроды и держатели тигля; 7 — внутреннее пространство калориметрической бомбы; 8 — калориметрический сосуд; 9 — платиновый термометр; 10 — сопротивления мостовой электроизмерительной схемы для измерения температуры; 11 — нагреватель; 12 — мешалка; 13 — воздушная оболочка; 14 — водяная изотермическая оболочка; 15 — нагреватель водяной оболочки; 16 — трубчатый холодильник водяной оболочки; 17 — термометр Бекмана; 18 — контактный термометр; 19 — электромотор

Образец исследуемого вещества помещают в самоуплотняющийся сосуд из стали — калориметрическую бомбу, снабженную двумя вентилями (для впуска кислорода и выпуска газообразных продуктов сгорания). Внутренний объем бомбы —  $300~{\rm cm}^3$ , давление кислорода в бомбе —  $3\cdot10^3~{\rm k\Pi a}$  (30 атм).

Температура калориметра измеряется платиновым термометром сопротивления ( $R=53.46~{\rm Om}$ ), включенным в электроизмерительную схему. Сила тока в цепи термометра — 5 мA; погрешность измерения сопротивления термометра составляет  $\pm~2\cdot10^{-5}~{\rm Om}$ .

Перед началом опытов калориметр B-08 был откалиброван с помощью эталонного образца бензойной кислоты марки K-1 ( $C_6H_5COOH$ , M=122.1213 г/моль,  $\rho=1.320$  г/см<sup>3</sup>) с сертифицированным значением энергии сгорания  $-\Delta_c U=26432.4\pm1.9$  Дж/г. Использование бензойной кислоты в качестве

эталона связано доступным способом ее получения, полнотой сгорания, а также рядом важных физико-химических характеристик (негигроскопична, не летуча, не разлагается до температуры плавления, легко брикетируется). Результаты калибровки были использованы для определения энергетического эквивалента калориметра W в Дж/К — количества энергии, необходимого для повышения температуры калориметра на 1 К (табл. 26).

Таблица 26. Результаты определения энергетического эквивалента калориметра

т, г	m <sub>х.н.</sub> , г	$\Delta t + \Delta(\Delta t), K$	$-\Delta_{\mathrm{c}}U,$ Дж	$-\Delta_{ m c}U_{\scriptscriptstyle ({ m X.H.})},$ Дж	$-\Delta_{ m f} U_{ m (HNO3)},$ Дж	W, Дж/К
1.45429	0.00183	2.61123	38744.6	30.6	8.21	14806
1.22283	0.00196	2.18422	32355.6	32.8	6.78	14795
1.37932	0.00212	2.46418	36496.2	35.5	7.51	14793
1.34932	0.00175	2.41024	35702.5	29.3	5.72	14798
1.29704	0.00172	2.31533	34319.2	28.8	4.69	14808
1.35347	0.00183	2.41518	35812.3	30.6	5.27	14813
1.35903	0.00215	2.42353	35959.4	36.0	5.97	14820
1.22036	0.00176	2.17903	32290.3	29.5	6.47	14802
1.23733	0.00203	2.20788	32739.3	34.0	4.13	14811
					14805	± 5

Проверка надежности работы калориметра проведена путем сжигания янтарной кислоты; полученные результаты совпали с паспортными данными для этой кислоты с погрешностью  $\pm$  0.013% (табл. 27).

В табл. 26, 27 принято: m и m(x.н.) — масса бензойной кислоты и хлопчатобумажной нити;  $\Delta t + \Delta(\Delta t)$  — поправка на теплообмен;  $-\Delta_c U$  — суммарное количество выделившейся энергии;  $-\Delta_c U(x.н.)$ ,  $-\Delta_f U(HNO_3)$  — поправки на энергию сгорания хлопчатобумажной нити и энергию образования азотной кислоты  $HNO_3$ .

**Таблица 27.** Результаты опытов по определению сгорания кристаллической янтарной кислоты при T = 298.15 K

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт №3	Опыт №4	Опыт№5	Опыт№6
т,г	2.34337	2.36328	2.24246	2.42087	2.03673	2.12057
m(х.н.), г	0.00202	0.00216	0.00223	0.00253	0.00237	0.00213
W, Дж/К	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), K$	2.00338	2.02109	1.91717	2.07019	1.74198	1.81317
$-\Delta_{\mathrm{c}}U$ , Дж	29660.0	29922.2	28383.7	30649.2	25790.0	26844.0
$-\Delta_{\mathrm{c}}U_{\scriptscriptstyle{\mathrm{(X.H.)}}}$ , Дж	33.8	36.2	37.3	42.3	39.7	35.7
$-\Delta_{\mathrm{f}}U_{\mathrm{(HNO3)}}$ , Дж	5.28	6.76	6.38	6.28	7.65	5.62
$-\Delta_{\mathrm{c}}U$ , Дж/г	12640.3	12643.2	12637.9	12640.3	12639.2	12639.4
					12640.	$1 \pm 2.5$

### Методика измерений

Приготовление образца вещества для сожжения в бомбе

Для проведения эксперимента с малолетучими и нереагирующими с воздухами веществами не требуется особенных условий при приготовлении образцов. Твердые вещества брикетируют с помощью ручного пресса.

В качестве вспомогательного вещества в экспериментах по сгоранию использовался парафин, что необходимо для более интенсивного подъема температуры в процессе сжигания, а также для придания образцам компактной формы (во избежание образования сажи). Исследуемое вещество и хлопчатобумажная нить погружались в расплавленный парафин. Взвешивание образцов проводили непосредственно в тигле, используемом для последующего сожжения.

Массы и энергии сгорания всех участвующих в процессе материалов определялись в серии предварительных измерений в условиях калориметрической бомбы. Полученные значения энергий сгорания хлопчатобумажной нити (эмпирическая формула  $\mathrm{CH}_{1.686}\mathrm{O}_{0.843}$ ) и парафина (n-гексадекан) соответствуют определенным ранее в работе [164] и составляют  $\Delta_{\mathrm{c}}U_{(\mathrm{x.h.})} = -(16736.0 \pm 11.1)$  Дж/г,  $\Delta_{\mathrm{c}}U_{(\mathrm{пар})} = -(46744 \pm 8)$  Дж/г.

#### Наполнение бомбы кислородом

Перед началом опыта на дно бомбы наливают 1 мл воды. Так внутреннее пространство насыщается водяным паром, а образовавшаяся в продуктах сгорания вода находится в жидком состоянии. После бомбу герметизируют и наполняют кислородом до давления 30 атм. По данным хроматографического анализа, используемый в эксперименте кислород содержит в качестве примесей азот (0.8 мол.%), оксид и диоксид углерода (0.002 мол.%), а также углеводороды (0.001 мол.%).

## Зажигание образца

Для зажигания образца, помещенного в бомбу, применяют проволоку из платины, концы которой присоединены к электродам бомбы. Хлопчатобумажную нить прикрепляют таким образом, чтобы один ее конец был соединен с проволокой, а другой крепился к веществу. Горение инициировалось электрическим разрядом через проволоку, что приводит к поджигу нити и изучаемого образца. Таким образом, происходит реакция сгорания вещества.

#### Проведение опыта

Калориметрический сосуд, подготовленный для проведения опыта, должен быть чистым и сухим снаружи. Необходимое количество дистиллированной воды отвешивается в нем с точностью до  $0.1~\mathrm{r}$ . Количество воды в каждом опыте целесообразно брать одно и то же (4750 г), чтобы избежать необходимости учитывать различие в массе воды, взятой в различных опытах. Для всех экспериментов температура водяной оболочки калориметра поддерживалась постоянной в пределах ( $300.000 \pm 0.005$ ) К.

Методика проведения опыта состоит в фиксации температурного хода калориметра в начальном и конечном периодах. Начальный период включает 15 — 20 отсчетов температуры и необходим для установления температурного хода калориметра. Стартом главного периода является момент поджигания навески вещества и как следствие резкое изменение температуры, определяемое

экзотермическим эффектом реакции. После зажигания показания снимаются до тех пор, пока изменение температуры снова не станет постоянным. Последние 20-30 отсчетов представляют собой конечный период, обусловленный необходимостью проверки завершения эксперимента.

## Анализ продуктов сгорания на СО2

После проведения опыта бомбу необходимо вскрыть для оценки полноты сгорания вещества. Отсутствие видимого образования сажи свидетельствует о качественном проведении опыта. Однако массу сгоревшего вещества определяют по разности веса тигля до и после сжигания образца. Внутренние части бомбы промывают дистиллированной водой, которую после кипятят для удаления растворенного диоксида углерода. После охлаждения промывную жидкость титруют 0.1 н раствором гидроксида натрия для количественного определения азотной кислоты, образовавшейся во время сжигания. Поправка на образование азотной кислоты принимает значение  $\Delta_c U_{(\text{HNO3})} = -59.7$  кДж/моль и соответствует реакции [164]:

$$1/2N_2(\Gamma) + 5/4O_2(\Gamma) + 1/2H_2O(\kappa) \to HNO_3$$
 (5)

Для определения состава вещества по углероду газы из бомбы пропускаются через последовательно расположенные поглотительные трубки. Поглотителем для углекислого газа CO<sub>2</sub> и других кислотных оксидов служит аскарит. Поступая в трубку с аскаритом, газ поглощается с выделением воды. По изменению веса этой трубки до и после анализа находят массу CO<sub>2</sub>, образовавшегося при сгорании вещества.

## 2.2. Методы обработки экспериментальных результатов

## 2.2.1. Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости

Экспериментальные значения теплоемкости в изученном интервале температур были сглажены с использованием экспоненциальных и полулогарифмических полиномиальных уравнений (6–8), а соответствующие

коэффициенты найдены с помощью специального компьютерного программного обеспечения.

$$C_{\rm p}^{\rm o} = \sum_{i=0}^{n} A_i \cdot \left(\frac{T}{30}\right)^i,\tag{6}$$

$$C_{\rm p}^{\rm o} = \sum_{i=0}^{n} B_i \cdot \left( \ln \left( \frac{T}{30} \right) \right)^i, \tag{7}$$

$$\ln C_{\rm p}^{\rm o} = \sum_{i=0}^{n} C_{i} \cdot \left( \ln \left( \frac{T}{30} \right) \right)^{i}, \tag{8}$$

Относительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости от усредненной кривой  $C_{\rm p}^{\rm o}=f(T)$  не превышало экспериментальной погрешности определения теплоемкости.

# 2.2.2. Определение термодинамических характеристик расстеклования и стеклообразного состояния

К термодинамическим характеристикам стеклования и стеклообразного состояния относятся интервал расстеклования  $\Delta T$ , температура стеклования  $T_{\rm g}^{\rm o}$ , изменение теплоемкости при стекловании  $\Delta C_{\rm p}^{\rm o}(T_{\rm g}^{\rm o})$ , конфигурационная энтропия  $S_{\rm conf}^{\rm o}$  и остаточная энтропия  $S^{\rm o}(0)$ .

Температура стеклования была вычислена по методу Алфорда и Дола [165] по перегибу кривой температурной зависимости энтропии нагревания вещества. Интервал стеклования  $\Delta T$  и увеличение теплоемкости определяли графическим способом. Конфигурационную энтропию рассчитывали по уравнению (9) [166]:

$$S_{\text{conf}}^{\text{o}} = \Delta C_{\text{p}}^{\text{o}}(T_{\text{g}}^{\text{o}}) \ln(T_{\text{g}}^{\text{o}} / T_{2}),$$
 (9)

где  $T_2$  – температура Кауцманна [167], соотношение ( $T_{
m g}^{
m o}$  /  $T_2$  ) = (1,29  $\pm$  0.14) [168].

При определении конфигурационной энтропии было принято, что приведенное соотношение справедливо и для исследуемых образцов, а соотношение  $S_{\rm conf}^{\rm o}=S^{\rm o}(0)$  может быть использовано для оценки абсолютного значения энтропии сополимеров. Определение температуры стеклования по

экспериментальным данным, полученным методом ДСК, проводили с помощью компьютерной программы NETZSCH *Proteus Software*.

## 2.2.3. Расчет стандартных термодинамических функций

Полученные значения теплоемкости  $C_{\rm p}^{\rm o}$  экстраполировали от температуры начала измерений до  $T \to 0$  с использованием модели теплоёмкости Дебая [169]:

$$C_{\rm p}^{\rm o} = n\mathbf{D}\left(\frac{\Theta_{\mathbf{D}}}{T}\right),\tag{10}$$

где  ${\bf D}$  – функция теплоёмкости Дебая, n и  $\Theta_{\bf D}$  – специально подобранные параметры.

При расчете было принято допущение, что уравнение (10) описывает экспериментальные значения с погрешностью не более 2.5%.

Детальная методика определения стандартных термодинамических функций опубликована, например, в работе [170]. Вычисление энтальпии, энтропии и функции Гиббса нагревания веществ проводили по уравнениям (11 – 13), соответственно. Погрешности вычисленных значений функций составляют  $\pm$  (2 – 3)% в области 6 – 15 K,  $\pm$  (0.7 – 1)% в интервале 15 – 40 K,  $\pm$  (0.5 – 0.9)% в области 40 – 350 K и  $\pm$  (2 – 3)% в интервале 350 – 520 K.

$$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)] = \int_{0}^{T} C_{p}^{\circ}(T) dT, \qquad (11)$$

$$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)] = \int_{0}^{T} C_{p}^{\circ}(T) d\ln T, \qquad (12)$$

$$[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] - T \cdot S^{\circ}(T), \tag{13}$$

где  $C_{\rm p}^{\rm o}=f(T)$  – температурная зависимость теплоёмкости веществ в кристаллическом, стеклообразном, высокоэластическом и жидком состояниях.

Стандартные энтропии образования  $\Delta_f S^\circ$  исследуемых соединений вычислены на основе значений  $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$  при той же температуре и абсолютных энтропий соответствующих элементарных веществ  $C(\Gamma p)$ ,  $H_2(\Gamma)$ ,  $O_2(\Gamma)$ ,  $N_2(\Gamma)$  при T=298,15 K [171,172]. Погрешность вычисленных значений

энтропии образования составляет около  $\pm 2\%$ . Расчеты соответствуют уравнению (14):

$$\Delta_{\rm f} S^{\rm o}(298.15) = \sum_{i=1}^{n} S_{j}^{\rm o}(298.15) - \sum_{i=1}^{m} S_{i}^{\rm o}(298.15), \tag{14}$$

где  $S_j^{\rm o}$  и  $S_i^{\rm o}$  – абсолютные энтропии продуктов реакции (j) и исходных веществ (i), соответственно.

# 2.2.4. Обработка результатов эксперимента по определению термохимических характеристик

На основании полученных данных энергию сгорания веществ определяли с использованием формулы:

$$-\Delta cU = \frac{W[\Delta T + \Delta(\Delta T)] - 4000m(x.H) - 1,38V(HNO_3) - 11172m(nap)}{m(i)}$$
(15)

При расчете вводятся термохимические поправки на сгорание вспомогательных веществ (парафина и хлопчатобумажной нити), а также на образование раствора  $HNO_3$ .

Погрешность окончательных результатов измерений стандартной энтальпии сгорания  $\Delta_{\rm c} U$  при проведении шести опытов выражается доверительным интервалом с вероятностью 95%.

$$\delta = 2\sqrt{\frac{\sum_{i}^{n} (x_{i} - \overline{x})^{2}}{n(n-1)}}$$
 (16)

Для приведения энергии сгорания к стандартным условиям рассчитывали поправку Уошберна.

$$\pi = \frac{0,30P}{-(-\Delta_c \overline{U})/a} \left[ -1 + 1, 1 \left( \frac{b - 2c}{4a} \right) - \frac{2}{P} \right]$$
 (17)

P-начальное давление кислорода в бомбе, равное 30 атм.

Исходя из полученного значения энергии сгорания, с учетом поправки Уошберна, вычисляли энергию сгорания, приведенную к стандартным условиям, а также стандартную энтальпию сгорания образца.

$$-\Delta_c \overline{U}^{\circ} = -\Delta_c \overline{U} \frac{(100\% - \pi)}{100} \tag{18}$$

$$\Delta_c H^o = \Delta_c U^0 + \Delta nRT \tag{19}$$

Используя значения стандартных энтальпий образования углекислого газа и воды, определяли стандартную энтальпию образования вещества:

$$\Delta_{\rm f}H^{\circ} = a\Delta_{\rm f}H^{\circ}({\rm CO}_2(\Gamma)) + b\Delta_{\rm f}H^{\circ}({\rm H}_2{\rm O}(\varkappa)) - \Delta_{\rm c}H^{\circ}$$
 (20)

Энергия Гиббса образования вычислялась по рассчитанным значениям  $\Delta_{\rm f} H^{\circ}$  и  $\Delta_{\rm f} S^{\circ}$  по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - 298.15 \cdot \Delta_f S^\circ \tag{21}$$

# 2.3. Характеристики изученных образцов

В данной работе изучены термодинамические свойства образцов сополимеров хитозана с полилактидом и поли(2-этилгексилакрилатом). В качестве сырья для получения композиций использовали хитозан (ЗАО "Биопрогресс", Россия) с молекулярной массой  $1.2 \cdot 10^5$  и средней степенью деацетилирования 0.82.

Поли(D,L-лактид) (ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН) ( $M_n = 9 \cdot 10^5$ ,  $M_w = 1.32 \cdot 10^5$ ) синтезировали путем кольцевой полимеризации D,L-лактида в тетрагидрофуране (ТГФ) при 70°С в течение 24 ч. Процесс катализировали высокоактивным магниевым комплексом, содержащим (2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-BIAN)Mg(THF)<sub>3</sub> (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтеновый лиганд) [173].

Поли (2-этилгексилакрилат),  $M_{\rm w}=1.56\cdot 10^6$ ,  $M_{\rm n}=8.75\cdot 10^5$ , PDI = 1.78 синтезировали полимеризацией 2-этилгексилакрилата в герметичных стеклянных ампулах при температуре  $T=60^{\circ}{\rm C}$ . Полимер экстрагировали метанолом, растворенным в бензоле, трижды осаждали и сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии при  $T=40^{\circ}\mathrm{C}$ . В качестве элюента использовали  $T\Gamma\Phi$  со скоростью потока 0.7 мл/мин.

### 2.3.1. Блок-сополимеры хитозана с полилактидом

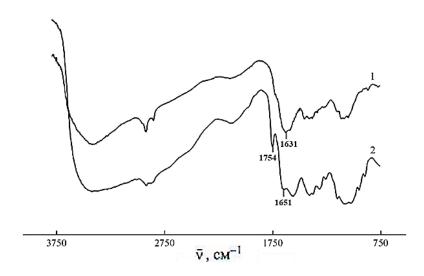
В качестве объектов исследования выбраны блок-сополимеры хитозана с полилактидом XT3/ПЛА с содержанием полилактида 18.1, 22.5, 33.2 мол.% (далее – сополимер **I, II, III,** соответственно). Образцы получали путем ультразвуковой обработки смесей растворов соответствующих гомополимеров с различным соотношением компонентов в течение 30 мин. Получение смесевой композиции хитозана и полилактида через расплав затруднено в связи с различиями их температур стеклования. Кроме того, при T > 230°C наблюдается деструкция хитозана [7]. Поэтому в данном случае получение возможно только при смешивании соответствующих растворов.

Синтезированные сополимеры XT3/ПЛА были очищены экстракцией для удаления возможных остаточных гомополимеров. Для этого образцы высушивали до постоянной массы в вакууме, после чего ПЛА экстрагировали на аппарате Сокслета с использованием ТГФ, а XT3 – с применением 1.2% уксусной кислоты при 40°С в течение 36 ч. Установлено, что количественный выход чистых блоксополимеров I, II, III составляет 96% [174].

Образование блок-сополимеров было доказано методом ИК-спектроскопии с использованием спектрофотометра "Infralum FT-801" (Simex, Россия). К раствору хитозана добавляли раствор полилактида в ТГФ при постоянном перемешивании. Полученная система была оптически прозрачна до 10 мол.% ПЛА, а увеличение его содержания приводило к помутнению раствора и последующему выделению осадка. Подобное изменение вызвано образованием блок-сополимеров ХТЗ/ПЛА. Полученный раствор центрифугировали, а осадок фильтровали и высушивали до постоянной массы.

ИК-спектры осадка и фильтрата блок-сополимера приведены на рис. 31. Характерный пик при  $1631~{\rm cm}^{-1}$  соответствует наличию функциональных аминогрупп хитозана в фильтрате. Полосы поглощения, наблюдаемые в осадке при 1754 и 1651 см<sup>-1</sup>, соответствуют частотам поглощения функциональных групп полилактида и хитозана соответственно.

Содержание ПЛА и состав синтезированных сополимеров были определены с помощью элементного анализатора "Elementar Vario EL cube". Результаты элементного анализа представлены в табл. 28. Процентное содержание элементов оценено с соответствующими погрешностями для углерода ( $\pm$  0.05), водорода ( $\pm$  0.08) и азота ( $\pm$  0.07).



**Рис. 31.** ИК-спектры фильтрата (1) и высушенного образца сополимера XT3/ПЛА, выпавшего в осадок (2)

Таблица 28. Результаты элементного анализа XT3 и блок-сополимеров I, II, III

Образец	C	одержание, 9	6	C:N	
Образец	С	Н	N	C.IV	
XT3	45.20	6.80	8.37	5.40	
I	45.98	6.61	7.03	6.54	
II	46.10	6.56	6.73	6.85	
III	46.62	6.44	5.88	7.93	

Качественную характеристику сополимеров проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре " $Bruker\ D8\ Discover$ " с использованием  $CuK_{\alpha}$ —излучения. Рентгенограммы регистрировались в диапазоне

углов дифракции  $2\Theta = 10^{\circ}$ - $60^{\circ}$  в симметричной геометрии, никаких существенных примесей обнаружено не было [174].

Молекулярные массы блок-сополимеров XT3/ПЛА определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хроматографической системы LC-20AD *Prominence* (Shimadzu, Япония) при 30°C. В качестве элюента использовали уксусную кислоту со скоростью потока  $0.8 \, \mathrm{mn \cdot muh^{-1}}$ .

Исследование механических свойств пленок сополимеров XT3/ПЛА проводилось на разрывной машине ZWICZ005 (Германия) при скорости растяжения 50 мм/мин [175]. В табл. 29 приведены данные о молекулярной массе блок-сополимеров, а также разрывной прочности и степени деформации.

**Таблица 29**. Физико-механические характеристики блок-сополимеров **I**, **II**, **III** 

Образец	Брутто-формула	М, г∕моль	σ, Мпа	ε, %
XT3	C <sub>6.3</sub> H <sub>11.3</sub> O <sub>4.15</sub> N	167.40	24.0	1.9
I	$C_{6.25}H_{10.7}O_{4.12}N_{0.82}$	163.26	49.8	13.4
II	$C_{6.23}H_{10.57}O_{4.12}N_{0.78}$	162.32	48.4	14.2
III	$C_{6.20}H_{10.2}O_{4.10}N_{0.67}$	159.73	40.3	18.7

M – молярная масса повторяющегося звена,  $\sigma$  – разрывная прочность,  $\epsilon$  – деформация пленки

Из полученных данных следует, что физико-механические характеристики образцов ХТЗ/ПЛА зависят от содержания полилактида и во всех случаях превышают данные показатели для хитозана. Подобные изменения связаны с различием в длине блоков ПЛА: чем длиннее последовательности звеньев в цепях блок-сополимеров, тем ярче проявляются их пластические свойства.

Полученные сополимеры обладают антибактериальными свойствами и улучшенными физико-механическими характеристиками по сравнению с хитозаном. Синтезированные материалы могут быть использованы в качестве лекарственных средств-носителей пролонгированного действия для предотвращения развития токсических, воспалительных и аллергических реакций в клетках и тканях.

## 2.3.2. Привитой сополимер хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом)

Привитую сополимеризацию ПЭГА на хитозан проводили при температуре 60-80 °C в течение 4 ч при постоянном перемешивании.

В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК). ДАК (0.01 моль/л) растворяли в небольшом количестве диоксана (2.0 моль/л), а затем смешивали с уксуснокислым водным раствором хитозана. Выбор инициатора обуславливает получение привитых сополимеров с высокой молекулярной массой.

Конверсию ПЭГА определяли методом газохроматографического анализа остаточного мономера с использованием хроматографической системы GCMS-QP2010 (*Shimadzu*, Япония). Для оценки эффективности и степени прививки ПЭГА на хитозан образец экстрагировали в аппарате Сокслета с использованием ТГФ в течение 48 ч. Выход чистого привитого сополимера составил 95% [176].

Идентификацию экстрагированных гомополимеров и отмытых сополимеров доказывали методом ИК-спектроскопии с использованием спектрофотометра "Infralum FT-801" (Simex, Россия). На ИК-спектре (рис. 32) наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям карбонильных групп хитозана (1738 см<sup>-1</sup>), что свидетельствует об образовании привитого сополимера.

Молекулярные массы привитых цепей ПЭГА ( $M_{\rm w}=2.4\cdot10^6$ ,  $M_{\rm n}=1.9\cdot10^6$ ) определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хроматографической системы LC-20 *Prominence* (*Shimadzu*, Япония) при 40°C. В качестве детектора использовался дифференциальный рефрактометр, а в качестве элюента-ТГФ.

Содержание ПЭГА и состав синтезированного сополимера были определены с помощью элементного анализатора "Elementar Vario EL cube". Результаты элементного анализа: C, 50.28%; H, 7.62%; N, 6.73%; C: N = 7.47. Процентное содержание элементов оценено с соответствующими погрешностями для углерода ( $\pm$  0.05), водорода ( $\pm$  0.08) и азота ( $\pm$  0.07).

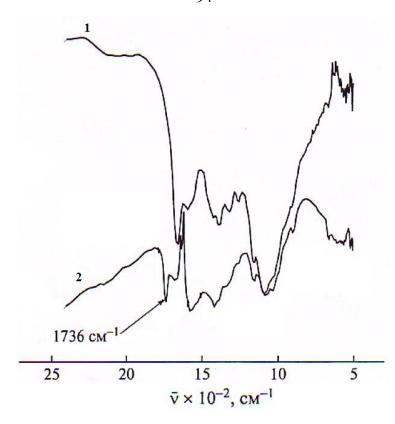


Рис. 32. ИК-спектры хитозана (1) и привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА (2)

Качественную характеристику привитого сополимера XT3/ПЭГА проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре "Bruker D8 Discover" с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения. Для этого сополимерные пленки измельчали на мелкие частицы, а затем помещали в плавленую кварцевую кювету. Рентгенограммы регистрировались в диапазоне углов дифракции  $2\Theta = 10^{\circ}$ - $60^{\circ}$  в симметричной геометрии, и никаких существенных примесей обнаружено не было.

Физико-химические свойства привитых сополимеров так же, как и блоксополимеров, существенно зависят от их молекулярной массы и состава. Увеличение прочности и эластичности сополимера ХТЗ/ПЭГА по сравнению с исходным хитозаном обусловлено внутренней пластификацией, связанной с природой и характером заместителя. Изменяя условия получения и природу винилового мономера, можно получить сополимеры с хитозаном со свойствами, не ниже чем используемых в настоящее время биодеградируемых материалов. Деформационная кривая сополимера ХТЗ/ПЭГА приведена на рис. 33.

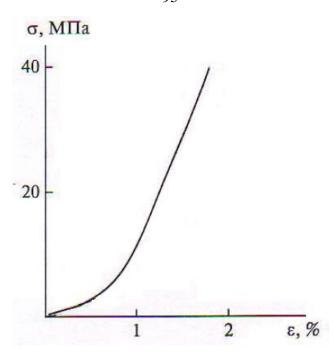


Рис. 33. Деформационная кривая привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА

По результатам биологического тестирования изученные сополимеры хитозана можно отнести к IV классу опасности малоопасных веществ для объектов окружающей природной среды. Все композиции являются биодеградируемыми, а скорость разложения зависит от их состава и природы микромицета, причем, варьируя состав сополимера, можно управлять временем его биодеградации.

#### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств биополимеров в широком диапазоне температур является актуальной задачей, позволяющей определить и проанализировать их практически важные зависимости от состава соединений. В литературе (п.1.1.1., п.1.2.1., п.1.3.1.) представлены результаты комплексного изучения исходных ХТЗ, ПЛА, ПЭГА. Данные о стандартных термодинамических свойствах сополимеров на их основе отсутствуют.

В связи с этим нами впервые [177 – 180] определены температурные зависимости теплоемкостей блок-сополимеров ХТЗ/ПЛА (I, II, III) и привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА в интервале температур 6 – 350 К методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и исследованы их теплофизические свойства в интервале температур 270 – 560 К методом дифференциальной Для сканирующей калориметрии. всех сополимеров выявлены охарактеризованы физические переходы, определены их термодинамические характеристики. В изотермическом калориметре со стационарной бомбой измерены энергии сгорания сополимеров при 298.15 К. По полученным экспериментальным данным были вычислены стандартные термодинамические функции в диапазоне от  $T \to 0$  до 350 K; стандартные энтальпии сгорания и термохимические характеристики образования при T = 298.15 K.термодинамические характеристики были рассчитаны на моль повторяющегося структурного звена. Полученный комплекс данных позволил спрогнозировать зависимости термодинамических свойств исследуемых сополимеров от их состава.

Термическая стабильность сополимеров **I**, **II**, **III** и XT3/ПЭГА изучена методом термогравиметрического анализа. Установлено, что исследуемые сополимеры устойчивы в атмосфере аргона вплоть до T=490 К. В качестве примера на рис. 34, 35 представлены ТГ-кривые блок-сополимера **I** и привитого сополимера XT3/ПЭГА.

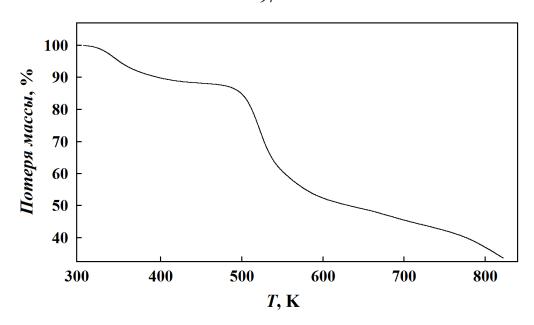


Рис. 34. ТГ-кривая блок-сополимера I

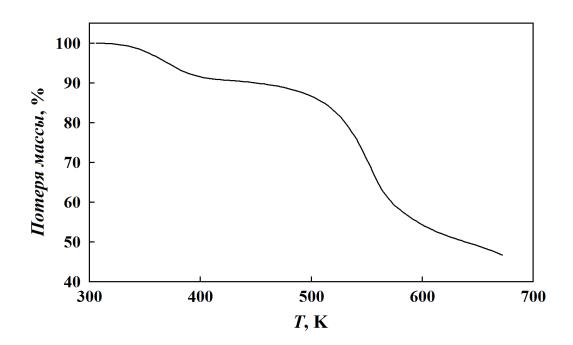


Рис. 35. ТГ-кривая привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА

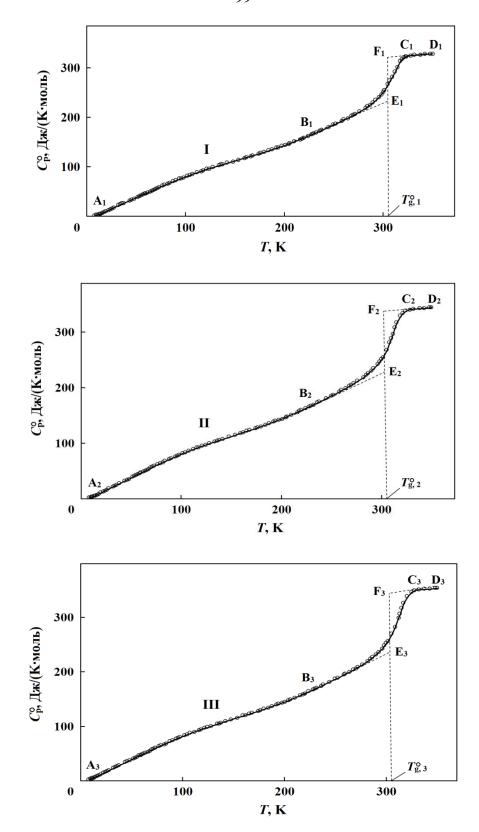
## 3.1. Блок-сополимеры хитозана с полилактидом

#### 3.1.1. Теплоемкость

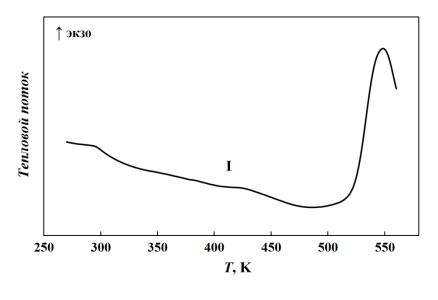
Температурные зависимости теплоемкостей блок-сополимеров **I**, **II**, **III** в диапазоне от 6 до 350 К представлены на рис. 36. Перед началом измерений образцы откачивали в вакууме при T=400 К до постоянной массы для удаления адсорбционной воды. Массы образцов, загруженных в ампулы, составляли 0.234, 0.241, 0.228 г соответственно. Экспериментальные значения  $C_{\rm p}^{\rm o}$  (табл. 1,2,3 Приложения) сглаживали с использованием экспоненциальных и полулогарифмических полиномиальных уравнений, а соответствующие коэффициенты найдены с помощью специального компьютерного программного обеспечения.

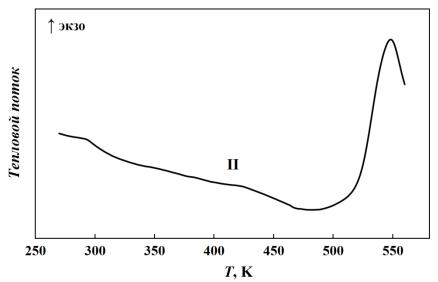
Теплоемкость блок-сополимеров I, II, III плавно возрастает с повышением температуры в диапазоне от 6 до 290 К. В интервале от 290 до 315 К наблюдается резкое увеличение теплоёмкости с ростом температуры, что вызвано переходом образцов из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Расстеклование воспроизводилось каждый раз при охлаждении веществ ниже температуры расстеклования  $T_{\rm g}^{\rm o}$  и при их последующем нагревании при повторном измерении  $\Delta C_{\rm p}^{\rm o}(T_{\rm g}^{\rm o})$ . Как видно из рис. 36, характер температурных зависимостей теплоемкости одинаков для всех блок-сополимеров, что связано с одинаковой топологией их структуры.

Теплофизические свойства блок-сополимеров **I**, **II**, **III** исследованы в области температур 270-560 K методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На ДСК-кривых образцов (рис. 37) наблюдаются две аномалии, которые воспроизводились при повторном проведении опыта. Аналогичное поведение в идентичных температурных интервалах характерно и в случае исходных ХТЗ и ПЛА. С учетом этого, можно предположить, что выявленные аномалии обусловлены расстеклованием двух различных блоков в составе сополимеров. Начало термического разложения исследуемых образцов происходит при T > 490 K и сопровождается экзотермическим эффектом.



**Рис. 36.** Температурные зависимости теплоемкости блок-сополимеров **I**, **II**, **III:**  $A_1B_1, A_2B_2, A_3B_3$  — стеклообразное состояние;  $C_1D_1, C_2D_2, C_3D_3$  — высокоэластическое состояние;  $T_g^o$  — температура расстеклования





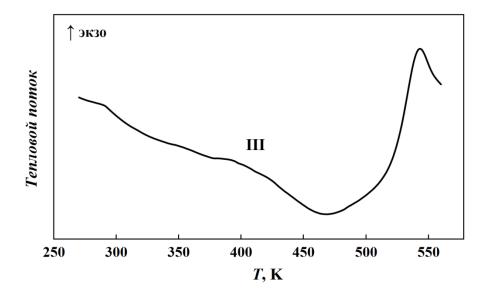


Рис. 37. ДСК-кривые блок-сополимеров I, II, III

# 3.1.2. Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния

Стандартные термодинамические характеристики расстеклования И стеклообразного адиабатической состояния, полученные методами И дифференциальной сканирующей калориметрии, для исследуемых блоксополимеров I, II, III приведены в табл. 30.

**Таблица 30.** Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния блок-сополимеров **I**, **II**, **III** и, для сравнения, исходных XT3 и ПЛА

Образец	$\Delta T_1$	$T_{g,1}^{\circ}\pm 1$	$\Delta T_2$	$T_{g,2}^{\circ}\pm 1$	$\Delta C_{p,1}^{\circ}(T_g^{\circ})$	$\Delta C_{p,2}^{\circ}(T_g^{\circ})$	$S_{ m conf}^{ m o}$	Метод
1	K				Дж/(К·моль)			определения
XT3		320		347				ДСК
[92]		320		413				дск
I	295–314	302	428–474	452	$88 \pm 2$	$153 \pm 2$	61	ДСК
1	295–318	303			91 ± 2		01	АВК
II	293–314	304	437–471	455	$103 \pm 3$	$135 \pm 3$	60	ДСК
11	291–310	303		_	$101 \pm 3$		00	АВК
III	290–315	304	402–460	433	$104 \pm 2$	$82 \pm 3$	47	ДСК
111	288–314	304			$102 \pm 2$		+/	ABK
ПЛА [103]	270–301	283	_	_	160 ± 4	_	41	АВК

Теплоемкости аморфных XT3 [89, 91, 92, 94] и ПЛА [77, 101, 103] также постепенно возрастают с повышением температуры в диапазоне от 7 до 300 К (п.1.1.1., 1.2.1.). Следует отметить, что изученные XT3 и ПЛА имеют сходную структуру и состав с образцами, использовавшимися для синтеза сополимеров I, II, III.

Резкие изменения теплоемкости наблюдались для XT3 в интервалах температур 300 – 330 K, 340 – 360 K, 400 – 420 K, а для ПЛА – в интервале 260 – 300 K. Для сополимеров первое превращение обусловлено β-переходом в фрагменте XT3 и расстеклованием звеньев ПЛА и ПЭГА; второе – расстеклованием фрагментов XT3. Для XT3 [181-183] первое превращение

относят к β-переходу, вызванному либрацией пиранозных колец вокруг глюкозидной связи, а наблюдаемые два других — обусловлены расстеклованием его соответствующих частей. По литературным данным и полученным экспериментальным результатам логично было предположить, что первое изменение теплоемкости блок-сополимеров **I, II,III** в интервале температур от 280 до 310 К обусловлено расстеклованием блока ПЛА и β-переходом блока XT3. Второе изменение теплоемкости связано с расстеклованием блока XT3. Данные табл. 30 хорошо согласуются с приведенными выше утверждениями.

Температура первого превращения  $T_{\rm g,l}^{\rm o}$  и соответствующее ей изменение теплоемкости  $\Delta C_{\rm p}^{\rm o}(T_{\rm g}^{\rm o})$  зависят от состава сополимеров незначительно. Так,  $T_{\rm g,l}^{\rm o}$  принимает практически постоянное значение, а  $\Delta C_{\rm p}^{\rm o}(T_{\rm g}^{\rm o})$  изменяется в пределах  $90-103~{\rm Дж/(K\cdot моль)}$  при увеличении содержания ПЛА в блок-сополимерах от  $18.1~{\rm дo}~33.2~{\rm mon.\%}$ .

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.

## 3.1.3. Стандартные термодинамические функции

По полученным экспериментальным значениям теплоемкости рассчитаны стандартные термодинамические функции блок-сополимеров I, II, III (табл. 31 - 33). Для определения функций температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от температуры начала измерения ( $T \sim 6 \text{ K}$ ) к  $T \to 0$  K по функции теплоемкости Дебая (уравнение 10). Подобранные параметры: n = 3,  $\Theta_D = 83.8$ , 84.8, 80.6 K для сополимеров **I, II,III** соответственно.

Методики расчетов термодинамических функций приведены в разделе 2.2 настоящей диссертации.

**Таблица 31.** Стандартные термодинамические функции блок-сополимера **I** XT3/ПЛА с содержанием ПЛА 18.1 мол.% ( $M(C_{6.25}H_{10.7}O_{4.12}N_{0.82}) = 163.26$  г/моль)

TV	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,	$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	$[S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)],$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>T</i> , K	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
		Стеклообразное	состояние	
5	0.275	0.000300	0.0916	0.000115
10	2.05	0.000540	0.710	0.00171
15	5.336	0.02450	2.076	0.006630
20	9.215	0.05970	4.195	0.02420
25	13.19	0.1160	6.586	0.04880
30	16.91	0.1910	9.419	0.09140
35	21.30	0.288	12.35	0.1446
40	25.94	0.405	15.50	0.2153
45	30.74	0.546	18.80	0.3001
50	34.55	0.710	22.28	0.4038
60	43.71	1.102	29.37	0.6599
70	51.83	1.581	36.77	0.9926
80	59.88	2.139	44.18	1.396
90	67.56	2.777	51.72	1.877
100	74.54	3.486	59.17	2.432
110	81.19	4.267	66.62	3.061
120	88.21	5.115	73.99	3.764
130	95.11	6.031	81.32	4.540
140	101.9	7.015	88.61	5.390
150	108.5	8.068	95.87	6.313
160	115.7	9.189	103.1	7.308
170	122.1	10.38	110.3	8.375
180	128.5	11.63	117.5	9.514
190	134.9	12.95	124.6	10.72
200	141.3	14.33	131.7	12.01
210	147.4	15.77	138.7	13.36
220	154.2	17.28	145.7	14.78
230	161.3	18.86	152.7	16.27
240	168.4	20.51	159.8	17.83

**Таблица 31.** Продолжение

<i>T</i> , K	$C_{ m p}^{ m o}(T)$ , Дж/(К·моль)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль	$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)],$ Дж/(К·моль)	$-[G^{\circ}(T)\!\!-\!\!H^{\circ}(0)],$ кДж/моль	
250	175.3	22.23	166.8	19.47	
260	184.6	24.03	173.8	21.17	
270	194.1	25.92	181.0	22.94	
280	203.6	27.91	188.2	24.79	
290	213.1	29.99	195.5	26.71	
298.15	220.9	31.76	201.5	28.33	
300	222.6	32.17	202.9	28.70	
303	225.1	32.84	205.1	29.31	
Высокоэластическое состояние					
303	325.1	32.84	205.1	29.31	
310	325.7	35.12	212.2	30.77	
320	326.1	38.38	222.9	32.95	
330	326.5	41.64	232.9	35.23	
340	326.9	44.91	242.7	37.61	
350	327.3	48.18	252.2	40.08	

**Таблица 32.** Стандартные термодинамические функции блок-сополимера **II** XT3/ПЛА с содержанием ПЛА 22.5 мол.% ( $M(C_{6.23}H_{10.57}O_{4.12}N_{0.78}) = 162.32$  г/моль)

TV	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,	$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	$[S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)],$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>T</i> , K	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
		Стеклообразное	состояние	
5	0.266	0.000300	0.0885	0.000111
10	1.97	0.00520	0.688	0.00166
15	5.189	0.02390	2.019	0.006410
20	9.099	0.05820	4.085	0.02350
25	13.46	0.1153	6.506	0.04730
30	17.71	0.1927	9.417	0.08980
35	22.35	0.2933	12.47	0.1432
40	26.99	0.4162	15.78	0.2151
45	31.16	0.5608	19.17	0.3018
50	35.06	0.7273	22.69	0.4073
60	43.08	1.118	29.77	0.6684
70	51.00	1.589	37.03	1.004
80	58.96	2.138	44.35	1.409
90	66.83	2.768	51.76	1.891
100	74.63	3.473	59.19	2.446
110	81.41	4.257	66.66	3.075
120	88.42	5.106	74.04	3.779
130	95.29	6.025	81.39	4.556
140	102.1	7.011	88.70	5.407
150	108.8	8.066	95.98	6.330
160	115.5	9.188	103.2	7.326
170	122.3	10.38	110.4	8.394
180	128.8	11.63	117.6	9.534
190	135.0	12.95	124.7	10.75
200	141.1	14.33	131.8	12.03
210	147.0	15.77	138.8	13.38
220	153.0	17.27	145.8	14.81
230	159.6	18.83	152.7	16.30
240	166.5	20.47	159.7	17.86

**Таблица 32.** Продолжение

<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	$[S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)],$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	
	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль	
250	174.3	22.17	166.6	19.49	
260	183.8	23.96	173.7	21.19	
270	194.3	25.85	180.8	22.96	
280	204.8	27.84	188.0	24.81	
290	215.3	29.94	195.4	26.73	
298.15	223.8	31.73	201.5	28.34	
300	225.8	32.15	202.9	28.72	
303	228.6	32.83	205.1	29.33	
Высокоэластическое состояние					
303	339.7	32.83	205.1	29.33	
310	340.5	35.21	212.9	30.79	
320	341.5	38.62	223.7	32.98	
330	342.5	42.04	234.3	35.27	
340	343.6	45.47	244.5	37.66	
350	344.6	48.91	254.5	40.15	

**Таблица 33.** Стандартные термодинамические функции блок-сополимера **III** XT3/ПЛА с содержанием ПЛА 33.2 мол.% ( $M(C_{6.20}H_{10.2}O_{4.10}N_{0.67}) = 159.73$  г/моль)

<i>T</i> , K	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,	$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	$[S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)],$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	
	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль	
	Стеклообразное состояние				
5	0.310	0.000400	0.103	0.000129	
10	2.32	0.00600	0.795	0.00193	
15	5.687	0.02680	2.284	0.007460	
20	10.24	0.06480	4.562	0.02650	
25	14.84	0.1272	7.217	0.05320	
30	18.41	0.2115	10.40	0.1004	
35	22.95	0.3159	13.58	0.1593	
40	27.58	0.4411	16.94	0.2364	
45	32.20	0.5905	20.44	0.3291	
50	36.69	0.7629	24.08	0.4412	
60	45.90	1.175	31.53	0.7172	
70	53.87	1.677	39.29	1.074	
80	61.47	2.252	46.95	1.505	
90	68.90	2.906	54.65	2.013	
100	76.21	3.631	62.29	2.598	
110	83.39	4.429	69.89	3.259	
120	90.36	5.297	77.45	3.996	
130	97.06	6.236	84.95	4.808	
140	103.5	7.237	92.38	5.695	
150	109.7	8.304	99.73	6.655	
160	116.0	9.433	107.0	7.690	
170	122.0	10.62	114.2	8.795	
180	128.1	11.87	121.4	9.974	
190	134.4	13.19	128.5	11.22	
200	140.9	14.56	135.5	12.54	
210	146.9	16.00	142.6	13.93	
220	153.2	17.50	149.5	15.39	
230	160.0	19.07	156.5	16.92	
240	166.5	20.70	163.4	18.52	

<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	$[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)],$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	
	Дж/(К-моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль	
250	173.3	22.40	170.4	20.19	
260	185.1	24.20	177.4	21.93	
270	196.7	26.10	184.6	23.74	
280	208.9	28.13	192.0	25.62	
290	221.2	30.28	199.5	27.58	
298.15	231.1	32.12	205.8	29.23	
300	233.4	32.55	207.2	29.61	
304	237.8	33.50	210.3	30.45	
Высокоэластическое состояние					
304	348.4	33.50	210.3	30.45	
310	349.1	35.59	217.2	31.73	
320	350.1	39.08	228.3	33.96	
330	351.2	42.59	239.1	36.30	
340	352.3	46.11	249.6	38.74	
350	353.3	49.64	259.8	41.29	

Погрешности вычисленных значений функций: 2, 0.6, 0.3 для  $C_{\rm p}^{\rm o}$ , 2.2, 0.7, 0.5 для  $[H^{\rm o}(T)-H^{\rm o}(0)]$ , 2.3, 0.8, 0.6 для  $[S^{\rm o}(T)-S^{\rm o}(0)]$ , 3, 1, 0.9 для  $[G^{\rm o}(T)-H^{\rm o}(0)]$  в температурных интервалах 6 – 15 K, 15 – 80 K, 80 – 350 K, соответственно.

## 3.1.4. Термохимические характеристики сгорания и образования

1. Энергия сгорания  $\Delta_c U$  сополимеров **I, II, III** при 298.15 K рассчитывалась как средняя величина из результатов шести опытов. Расчеты проведены для следующих реакций сгорания сополимеров:

$$C_{6.25}H_{10.7}O_{4.12}N_{0.82}(TB.) + 6.865O_2(\Gamma) \rightarrow 6.25CO_2(\Gamma) + 5.35H_2O(\mathcal{K}) + 0.41N_2(\Gamma)$$
 (22)

$$C_{6.23}H_{10.57}O_{4.12}N_{0.78}(\text{Tb.}) + 6.81O_2(\Gamma) \rightarrow 6.23CO_2(\Gamma) + 5.285H_2O(\aleph) + 0.39N_2(\Gamma) \quad (23)$$

$$C_{6.20}H_{10.2}O_{4.10}N_{0.67}(TB.) + 6.7O_2(\Gamma) \rightarrow 6.2CO_2(\Gamma) + 5.1H_2O(\mathcal{K}) + 0.335N_2(\Gamma)$$
 (24)

Данные опытов приведены в табл. 4 – 6 Приложения.

Исходя из среднего значения  $\Delta_c U$ , молярной массы (M), с учетом поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, были рассчитаны стандартные величины энергии  $\Delta_c U^\circ$  и энтальпии  $\Delta_c H^\circ$  для реакции сгорания сополимеров. По полученным значениям  $\Delta_c H^\circ$  рассчитаны энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ$  для каждого сополимера в стеклообразном состоянии при T=298.15 К (табл. 34).

**Таблица 34.** Стандартные энергии сгорания, энтальпии сгорания и образования блок-сополимеров **I, II, III** при 298.15 К

Образец	$-\Delta_{\rm c} U^{ m o}$ $-\Delta_{\rm c} H^{ m o}$		$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\mathrm{o}}$			
Соризец		кДж/моль				
XT3 [91]	$3291.7 \pm 2.5$	$3292.3 \pm 2.5$	$801.7 \pm 2.5$			
I	$3187.1 \pm 2.3$	$3187.6 \pm 2.3$	$801.1 \pm 2.3$			
II	$3157.8 \pm 2.2$	$3158.2 \pm 2.2$	$804.0 \pm 2.2$			
III	$3098.5 \pm 2.4$	$3098.9 \pm 2.4$	$798.6 \pm 2.4$			
ПЛА [103]	$2706.4 \pm 8$	$2703 \pm 1.5$	$800.8 \pm 1.5$			

Необходимые для расчетов значения стандартных энтальпий образования жидкой воды ( $-285.830 \pm 0.42$  кДж/моль) и газообразного диоксида углерода ( $-393.51 \pm 0.13$  кДж/моль) взяты из справочника [184]. Стандартные энтальпии сгорания соответствуют энтальпиям реакций (22) – (24) при стандартном давлении и температуре 298.15 K.

Стандартные термохимические функции образования блок-сополимеров **I, II**, **III** приведены в табл. 35. Полученные значения соответствуют следующим реакциям:

$$6.25C_{(rp)} + 5.35H_{2(r)} + 2.06O_{2(r)} + 0.41N_{2(r)} \rightarrow C_{6.25}H_{10.7}O_{4.12}N_{0.82(cr)}$$
(25)

$$6.23C_{(rp)} + 5.285H_{2(r)} + 2.06O_{2(r)} + 0.39N_{2(r)} \rightarrow C_{6.23}H_{10.57}O_{4.12}N_{0.78(cr)}$$
(26)

$$6.2C_{(rp)} + 5.1H_{2(g)} + 2.05O_{2(g)} + 0.335N_{2(g)} \rightarrow C_{6.20}H_{10.2}O_{4.10}N_{0.67(cT)}$$
(27)

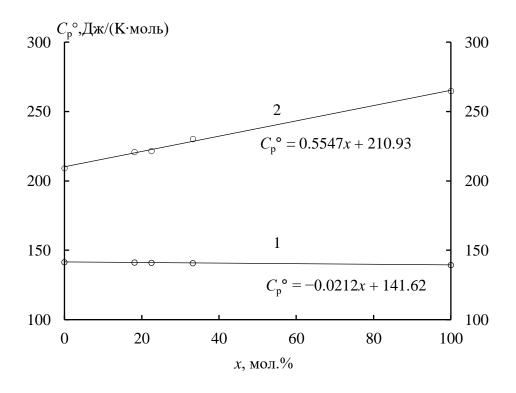
Для сравнения в табл. 35 приведены термохимические характеристики образования исходных XT3 и ПЛА.

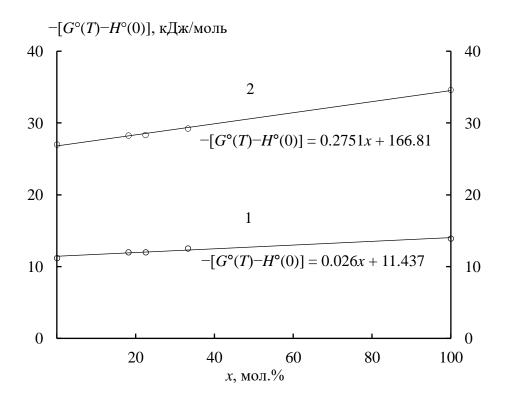
**Таблица 35.** Стандартные термохимические характеристики образования XT3, ПЛА и блок-сополимеров **I**, **II**, **III** на их основе при T = 298.15 K

Образец	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\circ},$ кДж/моль	$-\Delta_{\mathrm{f}}S^{\circ},$ Дж/(К·моль)	$-\Delta_{ m f}G^{\circ},$ кДж/моль
XT3	$801.7 \pm 2.5$	$1099.5 \pm 0.6$	$473.9 \pm 3.1$
I	$801.1 \pm 2.3$	$1011.1 \pm 0.6$	$499.6 \pm 2.9$
II	$804.0 \pm 2.2$	$995.1 \pm 0.8$	$507.3 \pm 3.0$
III	$798.6 \pm 2.4$	$953.5 \pm 0.7$	$514.3 \pm 3.1$
ПЛА [103]	$800.8 \pm 1.5$	$645.3 \pm 0.7$	$608.4 \pm 2.2$

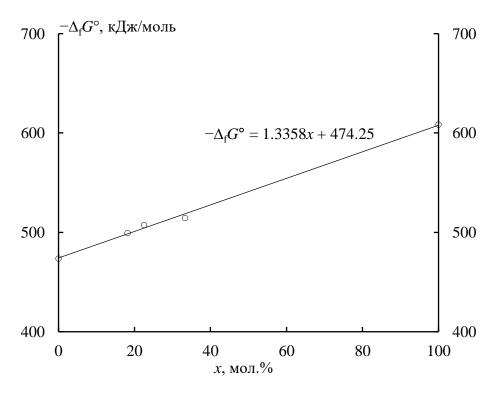
# 3.1.5. Зависимости термодинамических свойств блок-сополимеров хитозана с полилактидом от их состава

По полученным значениям термодинамических функций построены их зависимости от состава блок-сополимеров в сходных физических состояниях при различных температурах. Значения  $C_p^{\circ}(T)$  и  $[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$  хитозана, полилактида и блок-сополимеров **I**, **II**, **III** при T=200 К и T=298.15 К представлены на рис. 38. Аналогичная зависимость приведена и для  $\Delta_f G^{\circ}$  (рис. 39).





**Рис. 38.** Зависимость теплоемкости и функции Гиббса блок-сополимеров **I**, **II**, **III** от их состава: 1 - T = 200 K; 2 - T = 298.15 K; x - содержание ПЛА в сополимере, мол.%



**Рис. 39.** Зависимость функции Гиббса образования блок-сополимеров **I**, **II**, **III** от их состава, x – содержание ПЛА в сополимере, мол.%

Из рис. 38, 39 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.

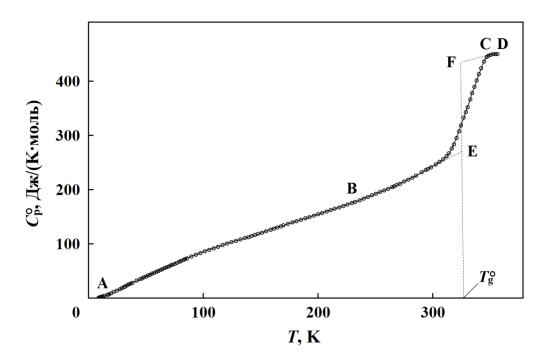
Следует отметить, что отклонения термодинамических параметров от аддитивных значений соответствующей механической смеси XT3/ПЛА в аналогичных физических состояниях в исследуемом диапазоне температур не превышают 2%. Это может свидетельствовать о незначительной разнице в степени упорядоченности блок-сополимеров и соответствующей механической смеси.

## 3.2. Привитой сополимер хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом)

#### 3.2.1. Теплоемкость

Температурная зависимость теплоемкости привитого сополимера XT3/ПЭГА изучена в области 6-350 K (рис. 40). Перед началом калориметрических исследований изученный образец откачивали в вакууме при T=400 K до постоянной массы для удаления связанной и адсорбционной воды.

Экспериментальные значения теплоемкости  $C_p^o$  (табл.7 Приложения) сополимера в вышеуказанном температурном интервале сглаживали с помощью экспоненциальных и полулогарифмических полиномиальных уравнений, а соответствующие коэффициенты находились с помощью специального компьютерного программного обеспечения.



**Рис. 40.** Температурная зависимость теплоемкости привитого сополимера  $XT3/\Pi \Im \Gamma A$ : AB — стеклообразное состояние; CD— высокоэластическое состояние;  $T_{\rm g}^{\rm o}$  — температура расстеклования

Теплоемкость сополимера XT3/ПЭГА плавно увеличивается с ростом температуры в интервале 6-290 К. Далее, в области 290-345 К для сополимера наблюдается более резкое увеличение теплоемкости, что вызвано его

расстеклованием. Расстеклование воспроизводилось каждый раз при охлаждении веществ ниже температуры  $T_{\rm g}^{\rm o}$  и при его последующем нагревании при повторном измерении  $\Delta C_{\rm p}^{\rm o}(T_{\rm g}^{\rm o})$ .

Теплофизические свойства привитого сополимера XT3/ПЭГА в области 250 – 570 К исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На ДСК-кривой (рис. 41) для изученного образца видны две области аномального изменения сигнала в интервалах: 322 – 339 К и 456 – 478 К, связанные с расстеклованием двух различных фрагментов в сополимере. Аналогичное поведение воспроизводилось при повторном охлаждении и нагревании образца. Аномальное изменение поведения ДСК-кривой свыше 490 К, очевидно, связано с разложением сополимера XT3/ПЭГА, сопровождающимся сильным экзотермическим эффектом.

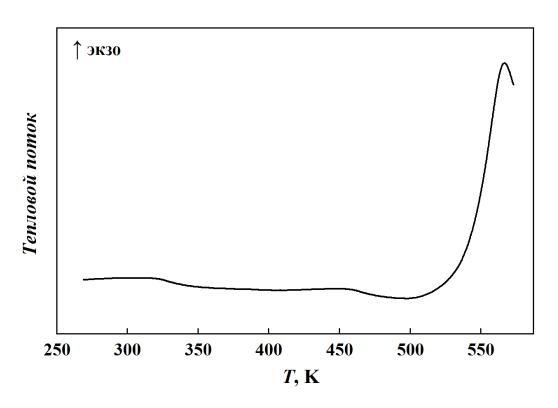


Рис. 41. ДСК-кривая привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА

# 3.2.2. Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния

Характеристики стеклования и стеклообразного состояния исследуемого сополимера, полученные методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии, приведены в табл. 36.

**Таблица 36.** Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния привитого сополимера XT3/ПЭГА и, для сравнения, исходных XT3 и ПЭГА

Образец	$\Delta T_1$	$T_{g,1}^{\circ}\pm 1$	$\Delta T_2$	$T_{g,2}^{\circ}\pm 1$	$\Delta C_{p,1}^{\circ}(T_g^{\circ})$	$\Delta C_{p,2}^{\circ}(T_g^{\circ})$	$S_{ m conf}^{ m o}$	Метод определения
			N		Дж/(К∙моль)			1 ' '
XT3 [92]		320		347				ДСК
X13 [92]	320		413				дек	
ХТЗ/ПЭГА	322–339	329	456–478	467	$162 \pm 3$	$222 \pm 3$	95	ДСК
A13/1131 A	298–345	330			$153 \pm 2$		)3	АВК
ПЭГА [104]	161–212	196		_	88 ± 2		22	АВК

Авторы работ [89, 91, 92, 94] установили, что теплоемкость аморфного XT3, аналогичной структуры и состава, плавно увеличивается с ростом температуры в области 7 – 300 К. В интервалах 300 – 330 К, 340 – 360 К и 400 – 420 К наблюдается резкое изменение теплоемкости с ростом температуры. Для ПЭГА аномальное изменение теплоемкости наблюдается в интервале 162 – 212 К, на других участках температурная зависимость теплоемкости полимера не проявляет никаких особенностей [104, 156]. Исходя из литературных данных и полученных нами экспериментальных результатов было логично предположить, что первое резкое изменение теплоемкости привитого сополимера в области 314 – 342 К обусловлено расстеклованием фрагмента ПЭГА и β-переходом в хитозановой части сополимера, второе – расстеклованием фрагмента XT3 (табл. 36). Изменение температуры и увеличение теплоемкости при расстекловании может быть объяснено большей длиной цепи ПЭГА по сравнению с цепью XT3 и их взаимным расположением в исследуемом сополимере XT3/ПЭГА. По этой же

причине привитой сополимер XT3/ПЭГА имеет более высокие значения, чем блок-сополимеры XT3/ПЛА.

### 3.2.3. Стандартные термодинамические функции

Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 37) изученного привитого сополимера ХТЗ/ПЭГА значения теплоемкостей экстраполировали от температуры начала измерений до 0 K по функции теплоемкости твердых тел Дебая, n = 3,  $\Theta_D = 86.7$  K (уравнение 10).

Методика расчетов термодинамических функций приведены в разделе 2.2.

**Таблица 37.** Стандартные термодинамические функции привитого сополимера  $XT3/\Pi \Im \Gamma A \ (M(C_{7.14}H_{12.9}O_{3.77}N_{0.82}) = 170.56 \ г/моль)$ 

	$C^0(T)$		[CO(T) CO(O)]					
<i>T</i> , K	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$ ,	$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	$[S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)],$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$				
	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль				
	Стеклообразное состояние							
5	0.267	0.0003	0.0890	0.000111				
10	2.06	0.0053	0.713	0.00179				
15	5.437	0.0237	2.153	0.00859				
20	9.871	0.0616	4.306	0.0245				
25	14.81	0.1232	7.031	0.0525				
30	19.96	0.2101	10.18	0.0954				
35	25.15	0.3228	13.65	0.1549				
40	30.32	0.4615	17.35	0.2325				
45	35.42	0.6259	21.22	0.3288				
50	40.43	0.8156	25.21	0.4448				
60	50.15	1.269	33.45	0.7379				
70	59.44	1.817	41.88	1.114				
80	68.30	2.456	50.40	1.576				
90	76.74	3.182	58.93	2.122				
100	84.81	3.990	67.44	2.754				
110	92.54	4.877	75.89	3.471				
120	99.98	5.840	84.26	4.272				
130	107.2	6.876	92.55	5.156				

117 **Таблица 37.** Продолжение

TV	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,	$[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$	$[S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)],$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
<i>T</i> , K	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
140	114.2	7.983	100.8	6.123
150	121.0	9.159	108.9	7.171
160	127.8	10.40	116.9	8.300
170	134.5	11.71	124.8	9.508
180	141.3	13.09	132.7	10.80
190	148.1	14.54	140.5	12.16
200	155.0	16.05	148.3	13.61
210	162.0	17.64	156.0	15.13
220	169.3	19.30	163.7	16.73
230	176.8	21.03	171.4	18.40
240	184.7	22.83	179.1	20.16
250	192.8	24.72	186.8	21.99
260	201.4	26.69	194.6	23.89
270	210.5	28.75	202.3	25.88
280	220.1	30.90	210.2	27.94
290	230.2	33.15	218.1	30.08
298.15	239.0	35.07	224.6	31.88
300	241.0	35.51	226.0	32.30
305	246.7	36.73	230.1	33.44
310	252.5	37.98	234.1	34.60
320	264.8	40.56	242.3	36.98
330	278.0	43.28	250.7	39.45
	В	ысокоэластическо	е состояние	,
330	431.2	43.28	250.7	39.45
340	439.9	47.63	263.7	42.02
350	448.5	52.07	276.6	44.72

Погрешности вычисленных значений функций: 2, 0.6, 0.3 для  $C_{\rm p}^{\rm o}$ , 2.2, 0.7, 0.5 для  $[H^{\rm o}(T)-H^{\rm o}(0)]$ , 2.3, 0.8, 0.6 для  $[S^{\rm o}(T)-S^{\rm o}(0)]$ , 3, 1, 0.9 для  $[G^{\rm o}(T)-H^{\rm o}(0)]$  в температурных интервалах 6 – 15 K, 15 – 80 K, 80 – 350 K, соответственно.

### 3.2.4. Термохимические характеристики сгорания и образования

Энергию сгорания  $\Delta_c U$  сополимера XT3/ПЭГА в стеклообразном состоянии при  $T=298.15~\rm K$  рассчитывали как среднюю величину из результатов шести опытов. Расчет проводили для следующей реакции сгорания:

$$C_{7.14}H_{12.9}O_{3.77}N_{0.82}(TB.) + 8.48O_2(\Gamma) \rightarrow 7.14CO_2(\Gamma) + 6.45H_2O(\mathcal{K}) + 0.41N_2(\Gamma)$$
 (28)

Данные опытов по определению энергии сгорания  $\Delta_c U$  сополимера в условиях калориметрической бомбы приведены в табл. 7 Приложения. Стандартная энтальпия сгорания образца XT3/ПЭГА соответствует энтальпии реакции (28) при стандартном давлении и температуре T=298.15 K.

Исходя из среднего значения  $\Delta_c U$ , молярной массы (M), с учетом поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, были рассчитаны стандартные величины  $\Delta_c U^\circ$  и  $\Delta_c H^\circ$  для реакции сгорания сополимера. По полученным экспериментальным значениям  $\Delta_c H^\circ$  определили энтальпию образования  $\Delta_f H^\circ$  сополимера в стеклообразном состоянии при T=298.15 K (табл.38).

**Таблица 38.** Стандартные энергии сгорания, энтальпии сгорания и энтальпии образования привитого сополимера XT3/ПЭГА при T = 298.15 K

Образец	$-\Delta_{ m c} U^{ m o}$	$-\Delta_{ m c} H^{\circ}$	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\circ}$		
Ооразец	кДж/моль				
XT3 [91]	$3291.7 \pm 2.5$	$3292.3 \pm 2.5$	$801.7 \pm 2.5$		
ХТЗ/ПЭГА	$3849.6 \pm 2.4$	$3853.0 \pm 2.4$	$800.3 \pm 2.4$		
ПЭГА [104]	$6474.8 \pm 3.4$	$6482.2 \pm 3.4$	$704.7 \pm 5.4$		

Необходимые для расчетов значения стандартной энтальпии образования жидкой воды ( $-285.830 \pm 0.42$  кДж/моль) и газообразного диоксида углерода ( $-393.51 \pm 0.13$  кДж/моль) взяты из справочника [184].

В табл. 39 представлены термохимические характеристики образования привитого сополимера XT3/ПЭГА. Полученные значения соответствуют уравнению реакции (29):

$$7.14C_{(rp)} + 6.45H_{2 (r)} + 1.885O_{2 (r)} + 0.41N_{2 (r)} \rightarrow C_{7.14}H_{12.9}O_{3.77}N_{0.82 (TB.)}$$
 (29)

**Таблица 39.** Стандартные термохимические характеристики образования привитого сополимера XT3/ПЭГА

Образец	$-\Delta_{ m f} H^{\circ},$ кДж/моль	$-\Delta_{\mathrm{f}}S^{\circ},$ Дж/(моль·К)	$-\Delta_{ m f}G^{\circ},$ кДж/моль
XT3	$801.7 \pm 2.5$	$1099.5 \pm 0.6$	$473.9 \pm 3.1$
ХТЗ/ПЭГА	$800.3 \pm 2.4$	$1065.8 \pm 0.6$	$482.6 \pm 3.2$
ПЭГА [104]	$704.7 \pm 5.4$	$1198.2 \pm 2.4$	$347.5 \pm 6.1$

Представлялось интересным сравнить значения энтальпий образования привитого сополимера XT3/ПЭГА и блок- сополимеров XT3/ПЛА. Установлено, что для сравниваемых сополимеров и исходного хитозана в стеклообразном состоянии энтальпии образования при  $T = 298.15 \, \mathrm{K}$  принимают одно и то же значение в пределах погрешности их определения. Последнее может быть обусловлено, вероятно, образованием энергетически схожих упаковок конформаций макромолекул сополимеров.

#### **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 K, а также установлено их термическое поведение в области 350 500 K 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  $T \to 0$  до 350 K для различных физических состояний.
- 4. Методом калориметрии сгорания определены энергии сгорания блоксополимеров хитозана с полилактидом и привитого сополимера хитозана с поли(2-этилгексилакрилатом); рассчитаны стандартные термохимические характеристики их образования при T = 298.15 K.
- 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 ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гальбрайх Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соросовский образовательный журнал 2001. №1. С. 51-56.
- [2] Heller K., Claus L., Huber J. Identity of plant and animal chitin // Zeit.Naturforsh. 1959. V. 14. P. 476-477.
- [3] Khor E. Chitin: fulfillinga biomaterials promise // Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Applied Science. 2001. P. 136.
- [4] Birolli W.G., Delezuk J.A.D.M., Campana-Filho S.P. Ultrasound-assisted conversion of alpha-chitin into chitosan // Applied Acoustics. 2016. V. 103. P. 239–242.
- [5] Kumirska J., Czerwicka M., Kaczyński Z., Bychowska A., Brzozowski K. Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan // Marine Drugs. – 2010. – V. 8. – P. 1567–1636.
- [6] Abdou E.S., Nagy K.S., Elsabee M.Z. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources // Bioresource Technology. – 2008. – V.99. – P. 1359–1367.
- [7] Pillai C.K.S. Paul W., Sharma C.P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation // Progress in Polymer Science. 2009. V. 34. P. 641.
- [8] EL Knidri H., Belaabed R., El khalfaouy R., Laajeb A., Addaou A., Lahsini A. Physicochemical characterization of chitin and chitosan producted from Parapenaeus longirostris shrimp shell wastes // Journal of Materials and Environmental Science. 2017. V.8. P. 3648–3653.
- [9] Sahariah P., Masson M. Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: a review of the structure—activity relationship // Biomacromolecules. 2017. V. 18. P. 3846-3868.
- [10] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // Progress in Polymer Science. -2006. -V. 31. -N2 7. -P. 603–632.

- [11] Morin-Crini N., Lichtfouse E., Torri G., Crini G. Fundamentals and Applications of Chitosan. // Sustainable Agriculture Reviews 35. Chitin and Chitosan: History, Fundamentals and Innovations Springer International Publishing AG. 2019. P. 338.
- [12] Annu, Ahmed S., Ikram S. Chitin and chitosan: history, composition and properties. // Chapter 1. Scrivener Publishing LLC, Wiley, Beverly. 2017. Section I.
- [13] Tripathi K., Singh A Chitin, chitosan and their pharmacological activities: a review. // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research. – 2018. – V. 9(7). – P. 2626-2635.
- [14] Moratti S.C., Cabral J.D. Antibacterial properties of chitosan In: Amber Jennings J, Bumgardner JD (eds) Chitosan based biomaterials. Volume 1: fundamentals. Woodhead // Publishing series in biomaterials, Elsevier, Kidlington. 2017. V. 122, part I, chapter 2. P. 31–44.
- [15] Hiranpattanakul P., Jongjitpissamai T., Aungwerojanawit S., Tachaboonyakiat W. Fabrication of a chitin/chitosan hydrocolloid wound dressing and evaluation of its bioactive properties. // Research on Chemical Intermediates. 2018. V.44. P. 4913–4928.
- [16] Verlee A., Mincke S., Stevens C.V Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives // Carbohydrate Polymers. 2017. V. 164. P. 268-283.
- [17] Jardine A, Sayed S. Valorisation of chitinous biomass for antimicrobial applications // Pure and Applied Chemistry 2018. V. 90. P. 293–304.
- [18] Mati-Baouche N., Elchinger P.H., Baynast H., Pierre G., Delattre C., Michaud P. Chitosan as an adhesive. // European Polymer Journal 2014 V. 60. P. 198–212.
- [19] Renault F., Sancey B., Badot P.-M., Crini G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach // European Polymer Journal. – 2009. – V.45 (5). – P. 1337-1348.

- [20] Hari N., Nair A.J. Development and characterization of chitosan-based antimicrobial films incorporated with streptomycin loaded starch nanoparticles // New Horizons in Translational Medicine. 2016. V. 3(1). P. 22-29.
- [21] Altaher H. The use of chitosan as a coagulant in the pre-treatment of turbid sea water // Journal of Hazardous Materials. 2012. V. 233-234 (30). P. 97 102.
- [22] Bobu E., Nicu R., Lupei M., Ciolacu F.L., Desbrieres J. Synthesis and characterization of N- alkyl chitosan for papermaking applications // Cellulose Chemistry and Technology. 2011. V. 45. P. 619–625.
- [23] Ahmad A.L., Sumathi S., Hameed B.H. Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study // Chemical Engineering Journal . 2005. V.108. P. 179–185.
- [24] Tirtom V.N., Dincer A., Becerik S., Aydemir T., Celik A. Removal of lead (II) ions from aqueous solution by using crosslinked chitosan-clay beads // Desalination and Water Treatment. 2012. V. 39. P. 76–82.
- [25] Badawy M.E.I., Rabea E.I. A biopolymer chitosan and its derivatives as promising antimicrobial agents against plant pathogens and their applications in crop protection // International Journal of Carbohydrate Chemistry. 2011. P. 1-29.
- [26] Duan C., Meng X., Meng J., Khan I.H., Dai L., Khan A., An X., Zhang J., Huq T., Ni Y. Chitosan as a preservative for fruits and vegetables: a review on chemistry and antimicrobial properties // The Journal Bioresources and Bioproducts. 2019. V.4. P. 11–21.
- [27] Angélica M., Rocha M., Coimbra M.A., Nunes C. Applications of chitosan and their derivatives in beverages: a critical review // Current Opinion in Food Science. 2017. V.15. P. 61–69.
- [28] Cazón P., Velazquez G., Ramírez J.A., Vázquez M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: a review // Food Hydrocolloids. 2017. V. 68. P. 136–148.
- [29] Mujtaba M., Morsi R.E., Kerch G., Elsabee M.Z., Kaya M., Labidi J., Khawar K.M. Current advancements in chitosan-based film production for food

- technology; a review // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. V. 121. P. 889–904.
- [30] Baldrick P. The safety of chitosan as a pharmaceutical excipient // Regulatory Toxicology and Pharmacology. 2010 V.56. P. 290–299.
- [31] Khor E., Lim L.Y. Implantable applications of chitin and chitosan // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 2339–2349.
- [32] Kucharska M., Ciechańska D., Niekraszewicz A., Wrona M.W., Kardas I. Potential use of chitosan based materiale in medicine // Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. 2010. P. 169–176.
- [33] Fischer T.H., Bode A.P., Demcheva M., Vournakis J.N. Hemostatic properties of glucosamine-based materials // Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2007. V. 80. P. 167–174.
- [34] Prashanth K.V.H., Tharanathan R.N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential an overview // Trends in Food Science and Technology. 2007. V.18. P. 117–131.
- [35] Kyzas G.Z., Bikiaris D.N. Recent modifications of chitosan for adsorption applications: a critical and systematic review // Marine Drugs. 2015. V. 13. P. 312–337.
- [36] Chen Y.L. Preparation and characterization of water-soluble chitosan gel for skin hydration, Universiti sains Malaysia, 2008.
- [37] Alves N.M., Mano J.F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications // International Journal of Biological Macromolecules. 2008. V. 43. P. 401–414.
- [38] Tang X.H., Tan S.Y., Wang Y.T. Study of the synthesis of chitosan derivatives containing benzo-21-crown-7 and their adsorption properties for metal ions // Journal of Applied Polymer Science. 2002. V. 83. P. 1886–1891.
- [39] Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review // Carbohydrate Polymers. 2004. V. 55. P. 77–93.

- [40] Thien D.T., An N.T., Hoa N.T. Preparation of fully deacetylated chitosan for adsorption of Hg(II) ion from aqueous solution // Journal of Chemical Sciences. 2015. V. 6. 100095.
- [41] Gomes P., Gomes C.A.R., Batista M.K.S., Pinto L.F., Silva P.A.P. Novel highly-soluble peptide–chitosan polymers: chemical synthesis and spectral characterization // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 71. P. 54–65.
- [42] Sarmento B., Francisco M., Goycoolea F.M., Sosnik A., Neves J. Chitosan and chitosan derivatives for biological applications: Chemistry and functionalization // International Journal of Carbohydrate Chemistry. 2011. 802693.
- [43] Wang W., Meng Q., Li Q., Liu J., Zhou M., Jin Z., Zhao K. Chitosan derivatives and their application in biomedicine // International Journal of Molecular Sciences. 2020. V. 21. P. 487-513.
- [44] Bonilla F., Chouljenko A., Lin A., Young B.M., Goribidanur T.S., Blake J.C., Bechtel P.J., Sathivel S. Chitosan and water-soluble chitosan effects on refrigerated catfish fillet quality // Food Bioscience. 2019. V. 31. 100426.
- [45] Lou T.; Yan X.; Wang X. Chitosan coated polyacrylonitrile nanofibrous mat for dye adsorption // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – V. 135. – P. 919–925.
- [46] Razmi F.A., Ngadi N., Wong S., Inuwa I.M., Opotu L.A. Kinetics, thermodynamics, isotherm and regeneration analysis of chitosan modified pandan adsorbent // Journal of Cleaner Production. 2019. V. 231. P. 98–109.
- [47] Neto C.G.T., Giacometti J.A., Job A.E., Ferreira F.C., Fonseca J.L.C., Pereira M.R. Thermal Analysis of Chitosan Based Networks // Carbohydrate Polymers. 2005. V. 62. P. 97–103.
- [48] Mohamed R.R., Fekry A.M. Antimicrobial and anticorrosive activity of adsorbents based on chitosan Schiff's base // International Journal of Electrochemical Science. 2011. V.6. P. 2488–2508.
- [49] Parrey I.R., Bhat A.R., Hashmi A.A. Catalytic activity of benzyl alcohol using modified chitosan schiff base Cu(II) metal complex. // International Journal of Engineering Science. 2014. V.10. P. 829–833.

- [50] Vadivel T., Dhamodaran M., Singaram K.. Antibacterial activities of palladium (II) complexes derived from chitosan biopolymer Schiff base // Journal of Bacteriology. 2015. V.2. P. 1018–1022.
- [51] Jayakumar R, Prabaharan M, Reis R.L., Mano J.F. Graft copolymerized chitosan—present status and applications // Carbohydrate Polymers. 2005. V.62. P.142–158
- [52] Kataoka K., Harada A., Nagasaki Y. Block copolymer micelles for drug delivery: design, characterization and biological significance // Advanced Drug Delivery Reviews 2001. V. 47. P. 113.
- [53] Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Смирнова О.Н., Смирнов В.Ф., Князев А.В. Влияние природных факторов и биодеструкторов на термическое поведение блок-сополимера хитозана с полиметилакрилатом // Журнал физической химии. − 2020. − Т.94. − №6. − С. 1-6.
- [54] Урьяш В.Ф., Смирнова Л.А., Кокурина Н.Ю., Мочалова А.Е., Калашников И.Н., Смирнов В.Ф., Смирнова О.Н., Ларина В.Н. Биодеградация блоксополимера хитозана с метилакрилатом под действием *Aspergillus terreus* и её влияние на температуры физических переходов полимерной композиции // Общественно-научный журнал «Теоретическая и прикладная экология», 2013.
- [55] Saravanan S., Leena R.S., Selvamurugan N. Chitosan based biocomposite scaffolds for bone tissue engineering // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – V.93. – P.1354–1365.
- [56] Zia K.M., Anjum S., Zuber M., Mujahid M., Jamil T. Synthesis and molecular characterization of chitosan based polyurethane elastomers using aromatic diisocyanate // International Journal of Biological Macromolecules. 2014. V.66. P. 26–32.
- [57] Szlachta M., Ordon K., Nowicka K., Pielichowska K. Thermal properties of polyurethane-based composites modified with chitosan for biomedical applications // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. P. 1-8.

- [58] Gandini A., Lacerda T.M. From monomers to polymers from renewable resources: recent advances // Progress in Polymer Science. 2015. V.48. P. 1–39.
- [59] Rasal R.M., Janorkar A.V., Hirta D.E. Poly(lactic acid) modifications // Progress in Polymer Science. 2010. V.35. P. 338–356.
- [60] Vidts K.R.M., Dervaux B., Prez F.E.D. Block, blocky gradient and random copolymers of 2-ethylhexyl acrylate and acrylic acid by atom transfer radical polymerization // Polymer. 2006. V. 47. P. 6028-6037.
- [61] Haloi D.J., Koiry B.P., Mandal P., Singha N.K. Synthesis and characterization of poly(2-ethylhexyl acrylate) prepared via atom transfer radical polymerization, reverse atom transfer radical polymerization and radical polymerization // Journal of Chemical Sciences. 2013. V. 125(4). P. 791–797.
- [62] Bunkerd R., Molloy R., Somsunan R., Punyodom W., Topham P.D., Tighe B.J. Synthesis and characterization of chemically-modified cassava starch grafted with poly(2-ethylhexyl acrylate) for blending with poly(lactic acid) // Starch Stärke. 2018. V. 70. 1800093.
- [63] Czech Z., Pelech R. Thermal degradation of acrylic pressure-sensitive adhesives based on copolymers of 2-ethylhexyl acrylate and acrylic acid. // Polimery. 2009. V. 54. P. 11—12.
- [64] Lasprilla A.J., Martinez G.A., Lunelli B.H., Jardini A.L., Filho R.M. Polylactic acid synthesis for application in biomedical devices // Biotechnology Advances. 2012. V. 30. P. 321–328.
- [65] Moraczewski K., Rytlewski P., Malinowski R., Zenkiewicz M. Comparison of some effects of modification of a polylactide surface layer by chemical, plasma, and laser methods // Applied Surface Science. 2015. V. 346. P. 11-17.
- [66] Demina T. S., Gilman A. B., Zelenetskii A. N. Application of high-energy chemistry methods to the modification of the structure and properties of polylactide // High Energy Chemistry. − 2017. − V. 51, № 4 − P. 302−314.
- [67] Pretula J., Slomkowski S., Penczek S. Polylactides—Methods of synthesis and characterization // Advanced Drug Delivery Reviews. 2016. V. 107. P. 3–16.

- [68] Hao Y., Li Y., Liu Z., Yan X., Tong Y., Zhang H. Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Poly(lactic acid) Chain Extended with Polyaryl Polymethylene Isocyanate // Fibers and Polymers. 2019. V. 20. P. 1766–1773.
- [69] Sodergard A., Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition // Progress in Polymer Science. – 2002. – V. 27. – P. 1123–1163.
- [70] Perego G., Cella G.D., Bastioli C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties // Journal of Applied Polymer Science. 1996. V. 59. P. 37–43.
- [71] Auras R., Harte B., Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials // Macromolecular Bioscience. 2004. V.4. P. 835–864.
- [72] Farah S., Kunduru K.R., Basu A., Domb A.J. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications. A comprehensive review// Edition: 1st edition, Chapter: 8, Publisher: Elsevier. 2015. P. 143–165.
- [73] Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // Applied Microbiology and Biotechnology . 2006. V.72. P. 244–251.
- [74] Jamshidian M., Tehrany E.A., Imran M., Jacquot M., Desobry S. Polylactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2010. V. 9. P. 552–571.
- [75] Nofar M., Sacligil D., Carreau P.J., Kamal M.R., Heuzey M.-C. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. V.125. P. 307–360.
- [76] Murariu M., Dubois P. PLA composites: From production to properties // Advanced Drug Delivery Reviews. 2016. V. 107. P. 17–46.
- [77] Lim L.T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // Progress in Polymer Science. 2008. V.33. P. 820–852.
- [78] Madhavan Nampoothiri K., Nair N.R., John R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research // Bioresource Technology. 2010. V.101. P. 8493–8501.

- [79] Perepelkin K.E. Polylactide fibres: fabrication, properties, use, prospects. A review // Fibre Chemistry. 2002. V.34. P. 85–100.
- [80] Ray S.S., Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world // Progress in Materials Science. 2005. V. 50. P. 962–1079.
- [81] Pang X., Zhuang X., Tang Z., Chen X. Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization // Journal of Biotechnology. 2010. V.5. P. 1125—1136.
- [82] Ahmed J., Varshney S.K. Polylactides—chemistry, properties and green packaging technology: a review // International Journal of Food Properties. 2011. V.14. P. 37–58.
- [83] Slomkowski S., Penczek S., Duda A. Polylactides—an overview // Polymers for Advanced Technologies. 2014. V. 25. P. 436–447.
- [84] Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research // Bioresource Technology. – 2010. – V. 101. – P. 8493–8501.
- [85] Bergstrom J.S., Hayman D. An overview of mechanical properties and material modeling of polylactide (PLA) for medical applications // Annals of Biomedical Engineering. 2016. V. 44. P. 330–340.
- [86] Wiebe J., Nef H.M., Hamm C.W. Current status of bioresorbable scaffolds in the treatment of coronary artery disease // Journal of the American College of Cardiology. 2014. V.64. P. 2541–2551.
- [87] Moravej M., Mantovani D. Biodegradable metals for cardiovascular stent application: interests and new opportunities // International Journal of Molecular Sciences. 2011. V. 12. P. 4250–4270.
- [88] Pereira F.S., Lanfredi S., Gonza lez E.R.P., Agostini D.L.S., Gomes H.M., Medeiros R.S. Thermal and morphological study of chitosan metal complexes // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V.129. P. 291–301.

- [89] Pereira F.S., Agostini D.L.S., Job A.E., Gonza lez E.R.P. Thermal studies of chitin-chitosan derivatives // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V. 114. P. 321–327.
- [90] Tang W.J., Wang C.X., Donghua C. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan // Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 87. P. 389–394.
- [91] Урьяш В.Ф., Ларина В.Н., Кокурина Н.Ю., Бакулин А.В., Каштанов Е.А., Варламов В.П. Зависимость степени упорядоченности и термохимических характеристик хитина и хитозана от их биологического происхождения // Журнал физической химии. − 2012. − Т. 86. № 1. − С. 5-12.
- [92] Цветкова Л.Я., Новоселова Н.В., Голицин В.П., Хлюстова Т.Б., Урьяш В.Ф. Термодинамические характеристики хитина и хитозана // Журнал химической термодинамики и термохимии. 1993. Т.2. № 1. С.88—93.
- [93] Гоффман Дж.Д., Вилльямс Г., Пассаглиа Е. Переходы и релаксационные явления в полимерах // М.: Мир, 1968. 384 с
- [94] Смирнова Н.Н., Цветкова Л.Я., Смирнова Л.А., Мочалова А.Е. Термодинамические и теплофизические свойства блок-сополимера хитозана с метилакрилатом // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского. 2012. №5. С.82-87.
- [95] Koll P., Borchers G., Metzger J.O. Thermal degradation of chitin and cellulose //
  Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1991. V.19. P. 119–129.
- [96] Mathew S., Brahmakumar M., Abraham T.E. Microstructural imaging and characterization of the mechanical, chemical, thermal, and swelling properties of starch-chitosan blend films // Biopolymers. 2006. V.82. P. 176–187.
- [97] Guinesi L.S., Cavalheiro E.T.G. The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples // Thermochimica Acta. 2006. V. 444. P. 128–133.
- [98] Kittur F.S., Prashanth H., Kadimi U.S., Tharanathan R.N. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry // Carbohydrate Polymers. 2002. V. 49(2). P. 185-193

- [99] Dorgan J.R., Janzen J., Clayton M.P., Hait S.B., Knauss D.M. Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid) // Journal of Rheology. 2005. V. 49. P. 607–619.
- [100] Masutani K., Kimura Y., Chapter 1 PLA synthesis. From the monomer to the polymer, Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications // The Royal Society of Chemistry. 2015. P. 1–36.
- [101] Liu M., Minfeng P., Ma H. Preparation structure and thermal properties of polylactide/sepiolite nanocomposites with and without organic modifiers // Composites Science and Technology. 2012. V. 72(13). P. 1508–1514.
- [102] Rasselet D., Ruellan A., Guinault A., Garnier G.M., Sollogoub C., Fayolle B. Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties // European Polymer Journal. 2014. V. 50. P. 109–116.
- [103] Кулагина Т.Г. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г., Людвиг Е.Б., Барская И.Г. Термодинамика dl-лактида, полилактида и процесса полимеризации dl-лактида в области 0-430 К // Высокомолекулярные соединения. 1982. Т. 24, № 7. С.1496-1501.
- [104] Smirnova N.N., Kulagina T.G., Smirnova L.A., Mochalova A.E., Tsvetkova L.Ya., Samosudova Ya. S., Kiseliov M.B., Sevast'yanov E.V. Calorimetric study of poly(2-ethylhexyl acrylate) over the range from T → 0 to 350 K // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V.112. P.1447–1452.
- [105] Kulagina T.G., Samosudova Y.S., Letyanina I.A., Sevast'yanov E.V., Smirnova N.N., Smirnova L.A., Mochalova A.E. The thermodynamic properties of 2-ethylhexyl acrylate over the temperature range from  $T \rightarrow 0$  to 350 K // Russian Journal of Physical Chemistry. -2012.-V.86A.-P.747-751.
- [106] Sawada H. Thermodynamics of polymerization. New York: Marcel Dekker Inc.; 1976.
- [107] Lebedev B.V., Kulagina T.G., Smirnova N.N., Kiparisova E.G., Novosyolova N.V. Thermodynamics of the processes of polymerization of n-butyl methacrylate, n-deuterobutyl methacrylate // Russian Journal of Physical Chemistry. 1995. V.69. P.581-592.

- [108] Wang J., Chen C. Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides // Bioresource Technology. – 2014. – V. 160. – P. 129–141.
- [109] Varun T.K., Senani S., Jayapal N., Chikkerur J., Roy S., Tekulapally V.B., Gautam M., Kumar N. Extraction of chitosan and its oligomers from shrimp shell waste, their characterization and antimicrobial effect // Veterinary World. 2017. V. 10. P. 170–175.
- [110] FAO yearbook, Fisheries and aquaculture statistics, 2015.
- [111] Dutta P.K., Dutta J., Tripathi V.S. Chitin and Chitosan: chemistry, properties and applications // Journal of Scientific and Industrial Research. − 2004. − V. 63. − № 1. − P. 20-31.
- [112] Kasaai M.R. Determination of the degree of N-acetylation for chitin and chitosan by various NMR spectroscopy techniques // Carbohydrate Polymers. 2010. V. 79 P. 801–810.
- [113] Shigemasa Y., Matsuura H., Sashiwa H., Saimoto H. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin // International Journal of Biological Macromolecules. 1996. V. 18. P. 237–242.
- [114] Santos Z.M., Caroni A.L.P.F., Pereira M.R., Ribeiro da Silva D., Fonseca J.L.C. Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis // Carbohydrate Research. 2009. V. 344. P. 2591–2595.
- [115] Balázs N., Sipos P. Limitations of pH-potentiometric titration for the determination of the degree of deacetylation of chitosan // Carbohydrate Research. 2011. V. 342. P. 124–130.
- [116] Chen R.N., Chen W.Y., Wang S.T., Hsu C.H., Tsai M.L. Changes in the Mark-Houwink hydrodynamic volume of chitosan molecules in solutions of different organic acids, at different temperatures and ionic strengths // Carbohydrate Polymers. 2009. V. 78. P. 902–907.

- [117] Лопатин С.А. Проблемы определения молекулярно-массовых характеристик хитозана // Рыбпром. Технологии и оборудование для переработки водных биоресурсов. – 2010. – № 2. – С. 82-85.
- [118] Rosca C. Polyelectrolyte complexes of chitosan with dextran sulphate. Synthesis and characterization / C. Rosca, O. Novac, G. Lisa, M. I. Popa // Cellulose Chemistry and Technology. 2011. V. 45. № 3-4. P. 185-189.
- [119] Mourya V.K., Inamdar N.N. Chitosan-modifications and applications: opportunities galore // Reactive & Functional Polymers. 2008. V. 68. P. 1013–1051.
- [120] Mao S. Self-assembled polyelectrolyte nanocomplexes between chitosan derivatives and insulin // Journal of Pharmaceutical Sciences. 2006. V. 95 (5). P. 1035-1048.
- [121] Saranya N., Moorthi A., Saravanan S. Chitosan and its derivatives for gene delivery // International Journal of Biological Macromolecules. 2011. V.48 (2). P. 234-238.
- [122] Bakshi P.S., Selvakumar D., Kadirvelu K., Kumar N.S. Chitosan as an environment friendly biomaterial a review on recent modifications and applications // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. V. 150. P. 1072–1083.
- [123] Tzaneva D., Simitchiev A., Petkova N., Nenov V., Stoyanova A., Denev P. Synthesis of carboxymethyl chitosan and its rheological behaviour in pharmaceutical and cosmetic emulsions // Journal of Applied Pharmaceutical Science. 2017. V.7. P. 70–78.
- [124] Raquez J.-M., Habibi Y., Murariu M., Dubois P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites // Progress in Polymer Science. 2013. V. 38. P. 1504–1542.
- [125] Cheng Y., Deng S., Chen P., Ruan R. Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: A review // Frontiers of Chemistry in China. 2009. V.4. P. 259–264.
- [126] Wertz J.T., Mauldin T.C., Boday D.J. Polylactic acid with improved heat deflection temperatures and self-healing properties for durable goods applications // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. V. 6. P. 18511–18516.

- [127] Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research // Bioresource Technology. – 2010. – V. 101. – P. 8493–8501.
- [128] Henton D.E., Gruber P., Lunt J., Randall J., in: Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites // Taylor & Francis F.L. Boca Raton. 2005. P. 527–577.
- [129] Kawashima N., Ogawa S., Obuchi S., Matsuo M., Yagi T., in: Y. Doi, A. Steinbuchel (Eds.) Biopolymers Polyesters III Applications and Commercial Products // Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. 2002. P. 251–274.
- [130] Cairncross R.A., Becker J.G., Ramaswamy S., OConnor R. Moisture sorption, transport, and hydrolytic degradation in polylactide // Biotechnology and Applied Biochemistry. 2006. V.31. P. 774–785.
- [131] Wan Y., Wu H., Yu A., Wen D. Biodegradable polylactide/chitosan blend membranes // Biomacromolecules. 2006. V.7. № 4. P.1362-1372.
- [132] Quynh T.M., Mitomo H., Zhao L., Asai S. The radiation crosslinked films based on PLLA/PDLA stereocomplex after TAIC absorption in supercritical carbon dioxide // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 72(4). P.673-681.
- [133] Suyatma N.E., Copinet A., Coma V., Fricoteaux F. Compatibilization method applied to the chitosan-acid poly(L-lactide) solution //Journal of Applied Polymer Science. 2010. V.117. № 5. P. 3083-3091.
- [134] Maharana T., Pattanaik S., Routaray A., Nath, N., Sutar, A.K. Synthesis and characterization of poly(lactic acid) based graft copolymers // Reactive and functional polymers. 2015. V. 93. P. 47.
- [135] Li L., Ding S., Zhou C. Preparation and degradation of PLA/chitosan composite materials // Journal of Applied Polymer Science – 2004. – V. 91. – № 1. – P. 274-277.
- [136] Standau T., Zhao C., Castellón S.M., Bonten C., Altstadt V. Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA) // Polymers . 2019. V. 11, 306. P. 1 39.

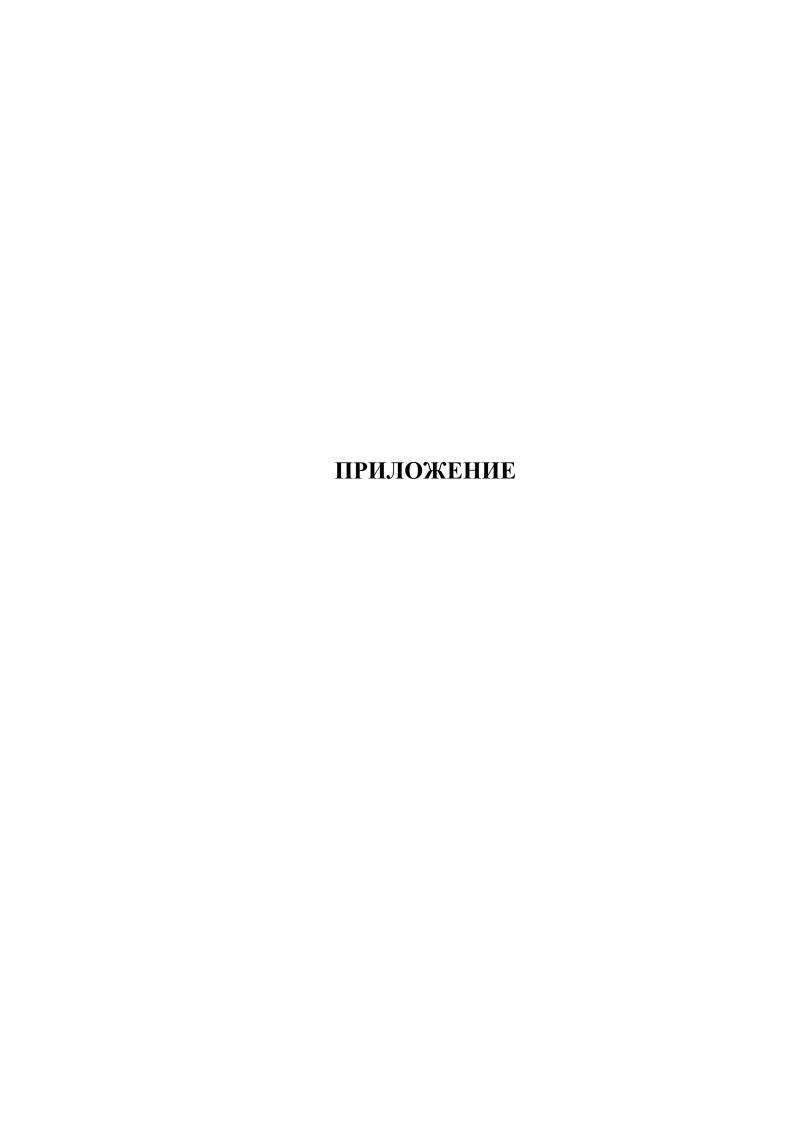
- [137] Ray S.S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K.) New polylactidelayered silicate nanocomposites. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology // Polymer. 2003. V.44. P. 857–866.
- [138] Shameli K., Ahmad M.B., Zin W.M., Yunus W., Ibrahim N.A., Jokar M., Darroudi M. Synthesis and characterization of silver/polylactide nanocomposites // Int J Chem Mol Nucl Mater Metall. Eng 2013. V. 4. P. 252–256.
- [139] Doumbia A.S., Vezin H., Ferreira M., Campagne C., Devaux E. Studies of polylactide/zinc oxide nanocomposites: influence of surface treatment on zinc oxide antibacterial activities in textile nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science. 2015. V. 132 (7). 41776.
- [140] Farhoodi M., Dadashi S., Mousavi S.M.A., Sotudeh-Gharebagh R., Emam-Djomeh Z., Oromiehie A., Hemmati F. Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticle filler on the properties of PET and PLA nanocomposites // Polymer (Korea). 2012. V. 36(6). P.745–755.
- [141] Mujeeb A., Lobo A.G., Antony A.J., Ramis M.K. An experimental study on the thermal properties and electrical properties of polylactide poped with nano aluminium oxide and nano cupric oxide // Indian National Academy of Engineering. 2017. V.2. P.145–151.
- [142] Sakalak H., Karaman M. All-dry synthesis of poly(2-ethylhexyl acrylate) nanocoatings using initiated chemical vapor deposition method // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 132. P. 283–287.
- [143] Plessis C., Arzamendi G., Alberdi J.M., Agnely M., Leiza J.R., Asua J.M. Intramolecular chain transfer to polymer in the emulsion polymerization of 2-ethylhexyl acrylate // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 6138-6143.
- [144] Peykova Y., Lebedeva O.V., Diethert A., Müller-Buschbaum P., Willenbacher N. Adhesive properties of acrylate copolymers: effect of the nature of the substrate and copolymer functionality // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2012. V. 34. P. 107–116.

- [145] Tan H.S., Pfister W.R. Pressure-sensitive adhesives for transdermal drug delivery systems // Pharmaceutical Science & Technology Today. 1999. V. 2. P. 60–69.
- [146] Czech Z., Kowalczyk A., Kabatc J., Świderska J. Thermal stability of poly(2-ethylhexyl acrylates) used as plasticizers for medical application // Polymer Bulletin. 2013. V.70. 1911-1918.
- [147] Creton C. Pressure-sensitive adhesives: an introductory course // MRS Bulletin. 2003. V. 28. P. 434–439.
- [148] Chaudhary O.J., Calius E.P., Kennedy J.V., Dickinson M., Loho T., Travas-Sejdic J. Bioinspired dry adhesive: Poly(dimethylsiloxane) grafted with poly(2-ethylhexyl acrylate) brushes // European Polymer Journal. 2015. V. 68. P. 432–440.
- [149] Bilgi E.T., Dülgar C.A., Serhatlı I.E. Incorporation of vinyl silane and epoxy silane oligomer into 2-EHA-based polyacrylate latexes via mini-emulsion polymerization and investigation of pressure-sensitive adhesive properties on polar and nonpolar surfaces // Polymer Bulletin. 2019. V. 76. P. 5773–5789.
- [150] Zhao C., Li L.-Y., Guo M.-M., Zheng J. Functional polymer thin films designed for antifouling materials and biosensors // Chemical Papers. 2012. V. 66. P. 323–339.
- [151] Ingale R.P., Jagtap R.N., Adivarekar R.V. Effect of molecular weight on performance properties of pressure-sensitive adhesive of poly(2-ethylhexyl acrylate) synthesized by RAFT-Mediated miniemulsion polymerization // Journal of Adhesion. 2015. V. 92. P. 236–256.
- [152] Christian P., Coclite A.M. Thermal studies on proton conductive copolymer thin films based on perfluoroacrylates synthesized by initiated chemical vapor deposition // Thin Solid Films. 2017. V.635. P. 3-8.
- [153] European Union Risk Assessment Report. 2-ethylhexyl acrylate // European Communities 2005. V.61.
- [154] Bicak N., Karagoz B., Emre D. Atom transfer graft copolymerization of 2-ethylhexyl acrylate from labile chlorines of poly(vinyl chloride) in an aqueous suspension // Polymer chemistry. 2006. V.44. P.1900-1907.

- [155] Haloi D.J., Roy S., Singha N.K. Copper catalyzed atom transfer radical copolymerization of glycidyl methacrylate and 2-ethylhexyl acrylate by DHRUBA // Journal of Polymer Science. 2009. V.47. P. 6526–6533.
- [156] Kazemi S., Mirzamohammadi S., Akbarzadeh A., Ebrahimnezhad-Khaljiri H. Synthesis of clay/poly (styrene/2-ethylhexyl acrylate) nanocomposite latexes via emulsion polymerization. // Silicon. 2020.
- [157] Малышев В. М., Мильнер Г. А., Соркин Е. Л., В. Ф. Шибакин Автоматический низкотемпературный калориметр // Приб. техн. экспер.  $1985. N \cdot 6. C. 195-197.$
- [158] Varushchenko R. M., Druzhinina A. I., Sorkin E. L. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane // The Journal of Chemical Thermodynamics — 1997. — V. 29. — № 6. — P. 623–637.
- [159] Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J., Differential Scanning Calorimetry // Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH. 2003. P. 310.
- [160] Drebushchak V.A. Calibration coefficient of heat-flow DSC. Part II. Optimal calibration procedure, // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2005. – V.79. – P. 213–218.
- [161] ASTM E1131-08(2014). Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States 2014.
- [162] Lebedev B.V., Kiparisova E.G. // Russian Journal of Physical Chemistry. 1996.
   V. 70. P. 1351–1358.
- [163] Lebedev B.V, Kulagina T.G., Smirnova N.N., Markin A.V., Meijer B., Versteegen R. // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2004. – V. 205. – P. 230–240.
- [164] Rossini F.D. (Ed.) Experimental Thermochemistry, Interscience // New York. 1956. P. 75-127.

- [165] Alford S., Dole M. Specific heat of synthetic high polymers. VI. A study of the glass transition in polyvinyl chloride // Journal of the American Chemical Society.
   1955. V. 77. № 18. P. 4774–4777.
- [166] Adam G. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids / G. Adam, J. H. Gibbs // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139–146.
- [167] Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures // Chemical Reviews 1948. V. 43. № 2. P. 219–256.
- [168] Bestul A. B., Chang S. S. Excess entropy at glass transformation // Journal of Chemical Physics 1964. V. 40. P. 3731–3733.
- [169] Debye P. Zur theorie der spezifischen wärmen // Annals of Physics 1912. V. 344. № 14. P. 789–839.
- [170] Lebedev B. V. Application of precise calorimetry in study of polymers and polymerization processes // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. № 1–2. P. 143–149.
- [171] Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A. CODATA Key Values for Thermodynamics // New York: Hemisphere Publishing Corp., 1989. 272 p.
- [172] Chase M. W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph. No. 9. 1998. V. 1–2. P. 1–1951.
- [173] Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Fukin G.K., Dechert S., Schumann H. Monomeric magnesium and calcium complexes containing the bidentate, dianionic 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene ligand // European Journal of Inorganic Chemistry. 2003. P. 3336–3346.
- [174] Tsverova N.E., Mochalova A.E., Morozov A.G., Yunin P.A., Smirnova L.A., Grishin I.D. Synthesis and properties of chitosan–polylactide compositions produced with the use of compatibilizers // Polymer Science, Series B. 2015. V. 57. P. 239–243.
- [175] Tsverova N.E., Mochalova A.E., Morozov A.G. et al. Thermophysical and mechanical properties of poly(chitosan-b-lactide) // Advances and chitin science. 2011. V.XI. P. 287.

- [176] Mochalova A.E., Kruglova E.N., Yunin P.A., Apryatina K.V., Smirnova O.N., Smirnova L.A. Graft and block copolymers of chitosan with vinyl monomers: synthesis, structure, and properties // Polymer Science, Series B. 2015. V. 57. P. 93–105.
- [177] Goryunova P.E., Larina V.N., Smirnova N.N., Tsverova N.E., Smirnova L.A. Thermochemical characteristics of chitosan–polylactide copolymers // Russian Journal of Physical Chemistry. 2016. V. 90. P. 903–906.
- [178] Goryunova P.E., Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N., Zaitsev S.D., Silina N.E., Smirnova L.A. Thermodynamic properties of block copolymers of chitosan with poly(D,L-lactide) // Thermochimica Acta. 2018. V. 659. P. 19–26.
- [179] Goryunova P.E., Markin A.V., Smirnova N.N., Smirnova L.A., Zaytsev S.D. Determination of enthalpy of formation of the graft copolymer of chitosan with poly(2-ethylhexyl acrylate) // Applied solid state chemistry. 2017. V.1. P. 31–34.
- [180] Goryunova P.E., Sologubov S.S., Markin A.V., 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
- [181] Hoffman J.D., Williams G., Passaglia E. Analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene: dielectric and mechanical properties // Journal of Polymer Science. 1966. V. 14. P. 173–235.
- [182] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур // Наука, Новосибирск. 1982. 258 с.
- [183] Perez J. Study of polymer materials by mechanical spectroscopy method // Polymer Science, Series B. 1998. V. 40. P. 102–135.
- [184] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965. Вып. 1, 1966. Вып. 2, 1970. Вып. 4. Ч. 1.



**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкости блок-сополимера **I** с содержанием ПЛА 18.1 мол.% [ $M(C_{6.25}H_{10.7}O_{4.12}N_{0.82}) = 163.26$  г/моль]

TV	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,	T V	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,	T V	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,
T, K	Дж/(К·моль)	<i>T</i> , K	Дж/(К·моль)	<i>T</i> , K	Дж/(К·моль)
6.38	0.376	60.78	43.88	159.21	114.5
7.12	0.693	62.36	45.11	162.63	116.8
8.53	1.28	64.42	46.72	165.41	118.6
9.44	1.82	66.21	48.12	168.15	120.4
10.47	2.43	68.94	50.26	172.21	123.1
11.44	3.03	71.66	52.38	173.58	123.8
12.07	3.38	73.52	53.84	175.89	125.5
12.63	3.77	78.74	57.92	178.09	126.9
13.41	4.19	80.72	59.47	180.21	128.3
13.83	4.54	82.71	61.02	183.22	130.3
14.63	5.05	84.62	62.52	189.44	134.3
15.62	5.832	87.46	64.74	191.19	135.5
17.58	7.121	90.21	66.88	193.37	136.9
19.56	8.843	93.58	69.82	196.91	139.3
22.04	10.92	96.02	71.43	198.72	140.4
24.69	12.91	98.71	73.53	200.84	141.8
25.08	13.11	101.81	75.76	202.08	142.6
26.53	14.44	104.57	77.66	204.21	144.1
27.78	15.84	107.51	79.63	206.79	145.6
31.11	17.93	113.42	83.64	208.43	146.6
33.08	19.43	115.83	85.27	210.81	147.9
34.78	20.71	118.58	87.17	213.13	149.5
36.43	22.41	121.51	89.14	215.43	151.1
38.37	24.21	124.60	91.25	218.30	153.2
44.22	29.35	127.41	93.15	221.31	155.1
46.55	31.51	133.23	97.09	224.18	157.3
48.17	32.89	136.22	99.13	227.11	159.1
51.56	36.67	139.08	101.1	229.26	160.5
54.64	39.08	142.31	103.3	231.72	162.3
57.47	41.29	147.62	106.8	235.78	164.8
58.63	42.20	153.78	111.1	238.32	166.4

142Таблица 1. Продолжение

<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	<i>T</i> , K	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$ ,
1,1	Дж/(К·моль)	I, $K$	Дж/(К·моль)	I, $K$	Дж/(К·моль)
240.37	167.8	282.19	206.3	319.52	318.0
243.08	169.6	285.31	210.2	321.87	320.5
247.21	172.3	287.77	214.3	323.64	322.1
249.48	173.8	291.58	222.6	325.12	323.1
251.60	175.5	293.45	227.7	329.24	323.6
253.11	177.4	295.69	233.5	331.41	324.0
258.23	181.1	297.80	239.5	334.57	324.6
261.22	183.9	299.89	244.9	337.23	325.1
263.56	185.8	302.21	255.1	339.81	325.6
265.31	187.9	305.32	263.9	342.89	326.2
270.82	193.1	307.64	270.8	345.23	326.6
273.24	195.8	310.42	278.2	347.78	327.1
275.67	198.5	312.21	285.9	350.26	327.6
277.31	200.2	314.07	302.9		
280.09	203.5	316.72	313.1		

**Таблица 2.** Экспериментальные значения теплоемкости блок-сополимера **II** с содержанием ПЛА 22.5 мол.% [ $M(C_{6.23}H_{10.57}O_{4.12}N_{0.78}) = 162.32$  г/моль]

TV	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,	TV	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,	TV	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,
T,K	Дж/(К·моль)	T,K	Дж/(К·моль)	T,K	Дж/(К·моль)
6.51	0.621	53.55	37.85	139.40	101.8
7.53	0.943	55.35	39.16	142.14	103.6
8.52	1.37	57.16	40.62	146.27	106.8
9.54	1.87	58.96	42.11	152.78	110.6
10.42	2.32	60.78	43.52	154.87	112.1
11.26	3.01	62.59	44.93	158.68	114.5
11.67	3.35	64.41	46.46	162.61	116.9
12.07	3.68	66.21	48.12	166.36	119.4
12.72	4.22	67.97	49.42	168.88	121.0
13.18	4.60	69.72	50.68	172.30	123.2
13.83	5.14	71.48	52.15	174.42	124.6
14.28	5.51	73.24	53.63	177.31	126.4
15.83	6.793	76.76	56.32	180.22	128.3
17.73	8.365	78.74	57.79	183.19	130.2
19.62	9.928	82.71	60.89	185.61	131.8
22.04	11.93	84.76	62.55	189.07	134.1
24.45	13.92	87.46	64.76	192.20	136.0
25.12	14.48	93.11	69.12	195.34	138.1
26.32	15.47	96.02	71.34	197.58	139.4
27.78	16.68	98.93	73.32	200.79	141.6
31.11	19.43	101.80	75.92	204.51	143.9
32.94	20.94	104.58	77.57	206.78	145.5
34.78	22.47	107.41	79.62	209.12	146.5
36.43	23.83	113.23	83.41	212.34	148.6
38.07	25.19	118.58	87.36	215.39	150.3
42.23	28.63	121.51	89.32	218.31	152.1
44.12	30.19	124.42	91.23	221.33	154.3
46.38	32.06	127.36	93.35	224.19	156.2
48.17	33.54	133.21	97.32	227.08	157.8
51.75	36.34	136.23	99.37	232.88	161.9

**Таблица 2.** Продолжение

<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,
7,10	Дж/(К·моль)	7,10	Дж/(К·моль)	7,10	Дж/(К·моль)
235.77	163.8	281.21	205.1	316.68	305.2
238.72	165.7	284.57	209.4	319.40	314.8
241.61	167.8	287.11	212.5	322.61	325.6
244.54	169.9	291.63	220.3	324.78	331.6
247.89	172.6	294.18	226.1	328.42	338.1
249.50	173.9	296.71	232.8	331.13	341.5
252.13	176.1	299.23	238.2	333.77	342.9
255.21	178.8	302.19	248.7	335.65	343.1
258.23	181.2	304.81	256.4	338.21	343.4
263.09	186.3	306.34	263.9	340.63	343.6
265.41	188.7	308.08	271.4	342.42	343.8
267.47	190.8	310.42	279.2	345.07	344.1
273.22	196.2	312.18	286.3	348.62	344.5
276.34	199.3	314.41	295.6	350.21	344.7

**Таблица 3.** Экспериментальные значения теплоемкости блок-сополимера **III** с содержанием ПЛА 33.2 мол.% [ $M(C_{6.20}H_{10.2}O_{4.10}N_{0.67}) = 159.73$  г/моль]

<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	<i>T</i> , K	$C_{\mathfrak{p}}^{\mathfrak{o}}(T)$ ,
I, K	Дж/(К·моль)	I, K	Дж/(К·моль)	I, K	Дж/(К·моль)
6.47	0.679	53.55	39.50	120.61	89.99
7.34	1.13	55.62	41.13	124.42	92.53
8.59	1.45	57.84	42.89	128.28	95.14
9.54	1.99	59.86	44.49	130.19	96.41
10.42	2.56	61.77	46.00	132.30	97.81
11.26	3.41	63.86	47.65	136.12	100.4
12.07	4.10	65.31	48.79	138.37	101.9
12.45	4.43	67.27	50.34	139.91	102.9
13.38	5.23	69.43	52.05	141.82	104.2
14.21	5.94	71.41	53.62	144.08	105.7
15.64	7.169	73.12	54.97	147.61	108.1
16.28	7.719	74.93	56.41	150.28	109.9
17.83	9.051	76.48	57.62	152.73	111.5
19.62	10.59	79.41	59.94	154.48	112.7
22.13	12.75	80.43	60.75	158.08	115.1
24.56	14.83	82.68	62.53	161.32	116.7
26.45	16.46	84.07	63.62	164.11	118.5
28.43	18.16	85.52	64.77	166.63	120.0
30.86	20.25	89.41	67.85	169.88	122.1
31.69	20.96	93.31	70.93	172.72	123.9
33.23	22.28	95.64	72.77	175.42	125.5
34.78	23.61	97.21	74.01	178.12	127.2
36.43	25.03	99.33	75.69	181.21	129.2
38.64	26.93	101.12	77.09	184.58	131.3
41.16	29.10	103.38	78.49	188.69	133.9
43.59	31.18	105.31	79.76	192.37	136.2
45.38	32.72	108.87	82.16	195.62	138.2
47.17	34.26	112.82	84.77	199.81	140.8
49.96	36.66	114.69	86.04	202.30	142.4
51.75	38.08	116.43	87.18	205.12	144.2

**Таблица 3.** Продолжение

T,K	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$ ,	T,K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	T,K	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$ ,
<i>1</i> , IX	Дж/(К·моль)	<i>1</i> , K	Дж/(К·моль)	<i>1</i> , K	Дж/(К·моль)
207.21	145.6	260.91	183.2	307.92	272.5
210.93	148.1	262.33	184.7	310.41	281.4
212.61	149.1	264.51	186.2	312.28	289.6
214.64	150.4	266.23	188.3	315.41	298.9
218.51	152.9	269.09	191.5	319.13	312.6
221.89	155.1	272.41	195.1	322.58	330.8
224.61	156.9	275.23	198.3	325.52	341.8
228.72	159.5	278.48	203.0	330.39	350.6
230.58	160.8	282.08	208.1	332.21	350.8
232.31	161.9	285.69	214.2	335.48	351.4
235.89	164.2	287.58	218.4	338.08	351.7
239.51	166.5	291.21	225.7	340.32	352.1
242.38	168.4	293.32	231.4	342.11	352.2
246.21	170.9	295.61	238.1	344.58	352.6
248.32	172.2	299.13	246.3	348.42	353.1
250.63	174.1	328.91	349.0	350.91	353.7
253.79	177.1	302.34	256.2		
257.42	180.2	305.71	265.2		

147 **Таблица 4.** Результаты опытов по определению энергии сгорания сополимера **I** (содержание полилактида 18.1 мол. %)

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт №3	Опыт №4	Опыт№5	Опыт№6
т(образца), Г	0.22924	0.25851	0.23389	0.26555	0.28401	0.23083
т(пар), Γ	0.71556	0.70674	0.711967	0.70214	0.69561	0.71127
m <sub>(х.н.)</sub> , г	0.00261	0.0028	0.00233	0.00321	0.00215	0.002142
W, Дж/К	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), K$	2.56321	2.57412	2.55785	2.56981	2.57231	2.55123
$-\Delta_{ m c} U$ , Дж	37948.5	38110.1	37869.2	38046.3	38083.3	37771.2
$-\Delta_{ m c}U_{ m (пар)}$ , Дж	33447.9	33035.6	33279.9	32820.6	32515.3	33247.3
$-\Delta_{ m c} U_{ ext{ iny (X.H.)}},$ Дж	43.7	46.9	39.0	53.7	36.0	35.8
$\Delta_{ m c} U_{ m (caжa)}$ , Дж	25.6	24.9	27.2	26.9	26.5	26.2
$-\Delta_{ m f} U_{ m (HNO3)},$ Дж	7.61	7.79	7.38	7.50	7.85	7.44
$-\Delta_{ m c} U_{ m (образца)}$ , Дж/г	19519.8	19513.6	19538.6	19548.6	19543.0	19523.1

Среднее значение: (19531.1±11.6)

<u>Обозначения:</u>  $m_{(образца)}$  — масса сополимера,  $m_{(пар)}$  — масса парафина,  $m_{(x.н.)}$  — масса хлопчатобумажной нити, W — энергетический эквивалент калориметра,  $\Delta t + \Delta(\Delta t)$ , — поправка на теплообмен;  $\Delta_c U$  — полная энергия сгорания,  $\Delta_c U_{(сажа)}$  — поправка на неполноту сгорания углерода;  $\Delta_c U_{(пар)}$  — поправка на энергию сгорания хлопчатобумажной нити;  $\Delta_c U_{(HNO3)}$  — поправка на энергию образования азотной кислоты;  $\Delta_c U_{(образца)}$  — энергия сгорания сополимера в условиях калориметрической бомбы

148

**Таблица 5.** Результаты опытов по определению энергии сгорания сополимера **II** (содержание полилактида 22.5 мол. %)

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт №3	Опыт №4	Опыт№5	Опыт№6
т(образца), Г	0.25081	0.21813	0.26667	0.25572	0.24333	0.2652
m <sub>(пар)</sub> , г	0.70109	0.71183	0.70133	0.70151	0.70311	0.69612
m <sub>(x.н.)</sub> , Γ	0.00195	0.00236	0.0031	0.002	0.0025	0.0023
W, Дж/К	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), K$	2.54367	2.53563	2.56712	2.55251	2.54107	2.54816
$-\Delta_{\mathrm{c}}U$ , Дж	37659.2	37540.2	38006.4	37790.1	37620.8	37725.7
$-\Delta_{ m c} U_{ m (пар)}$ , Дж	32771.5	33270.0	32782.7	32791.1	32865.9	32539.2
$-\Delta_{ m c} U_{\scriptscriptstyle  m (x.h.)}$ , Дж	32.6	39.5	51.9	33.5	41.8	38.5
$\Delta_{ m c} U_{ m (сажа)}$ , Дж	27.5	26.9	24.9	25.9	26.9	24.6
$-\Delta_{ m f} U_{ m (HNO3)}$ , Дж	7.03	7.61	7.32	7.26	7.44	7.03
$-\Delta_{ m c} U_{ m (образца)},$ Дж/ $\Gamma$	19419.3	19479.3	19450.5	19502.1	19433.7	19493.5

Среднее значение: (19463.1±13.7)

<u>Обозначения:</u>  $m_{(образца)}$  — масса сополимера,  $m_{(пар)}$  — масса парафина,  $m_{(x.н.)}$  — масса хлопчатобумажной нити, W — энергетический эквивалент калориметра,  $\Delta t + \Delta(\Delta t)$ , — поправка на теплообмен;  $\Delta_c U$  — полная энергия сгорания,  $\Delta_c U_{(сажа)}$  — поправка на неполноту сгорания углерода;  $\Delta_c U_{(пар)}$  — поправка на энергию сгорания хлопчатобумажной нити;  $\Delta_c U_{(HNO3)}$  — поправка на энергию образования азотной кислоты;  $\Delta_c U_{(образца)}$  — энергия сгорания сополимера в условиях калориметрической бомбы

149 **Таблица 6.** Результаты опытов по определению энергии сгорания сополимера **III** (содержание полилактида 33.2 мол. %)

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт №3	Опыт №4	Опыт№5	Опыт№6
т(образца), Г	0.24051	0.24222	0.21686	0.20382	0.20034	0.21401
m <sub>(πap)</sub> , Γ	0.69831	0.70167	0.70145	0.71067	0.7113	0.70842
	0.00214	0.00361	0.00287	0.00322	0.00261	0.00191
m <sub>(X.H.)</sub> , Γ						
W, Дж/К	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), K$	2.52143	2.53567	2.50123	2.51345	2.50985	2.51867
$-\Delta_{\mathrm{c}}U$ , Дж	37330.0	37540.8	37030.9	37211.8	37158.5	37289.1
$-\Delta_{ m c}U_{(\Pi  m ap)},$ Дж	32641.5	32798.6	32788.3	33219.3	33248.7	33114.1
$-\Delta_{ m c} U_{ m (x.h.)}$ , Дж	35.8	60.4	48.0	53.9	43.7	32.0
$\Delta_{ m c} U_{ m (caжa)},$ Дж	23.6	22.6	24.2	22.9	23.9	22.3
$-\Delta_{ m f} U_{ m (HNO3)},$ Дж	6.91	6.74	6.97	6.68	6.85	6.79
$-\Delta_{ m c} U_{ m (образца)},$ Дж/г	19414.4	19394.1	19421.9	19403.6	19382.9	19431.9

Среднее значение: (19408.1±14.8)

Обозначения:  $m_{(образца)}$  — масса сополимера,  $m_{(пар)}$  — масса парафина,  $m_{(x.н.)}$  — масса хлопчатобумажной нити, W — энергетический эквивалент калориметра,  $\Delta t + \Delta(\Delta t)$ , — поправка на теплообмен;  $\Delta_c U$  — полная энергия сгорания,  $\Delta_c U_{(сажа)}$  — поправка на неполноту сгорания углерода;  $\Delta_c U_{(пар)}$  — поправка на энергию сгорания хлопчатобумажной нити;  $\Delta_c U_{(HNO3)}$  — поправка на энергию образования азотной кислоты;  $\Delta_c U_{(образца)}$  — энергия сгорания сополимера в условиях калориметрической бомбы

**Таблица 7.** Экспериментальные значения теплоемкости привитого сополимера XT3/ПЭГА [ $M(C_{7.14}H_{12.9}O_{3.77}N_{0.82}) = 170.56$  г/моль]

TW	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	TV	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	TV	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,
T, K	Дж/(К·моль)	<i>T</i> , K	Дж/(К·моль)	<i>T</i> , K	Дж/(К·моль)
6.42	0.386	55.35	45.34	130.43	107.1
7.52	0.713	57.16	47.05	132.16	108.6
8.59	1.39	58.96	48.76	136.03	110.9
9.54	1.83	60.77	50.46	139.48	112.9
10.42	2.35	62.58	52.17	141.81	114.3
11.26	2.89	64.41	53.85	144.72	116.1
12.07	3.41	66.21	55.53	147.56	118.5
13.38	4.37	67.97	57.13	149.32	119.7
14.73	5.25	69.72	58.74	151.14	121.1
16.28	6.341	71.41	60.29	154.69	123.7
17.83	7.567	73.12	61.85	156.21	125.1
19.62	9.411	74.93	63.58	158.51	126.8
22.04	11.77	76.76	65.30	161.25	128.6
24.45	14.13	79.21	67.48	164.21	130.9
25.28	15.31	80.41	68.85	167.35	132.6
26.63	16.44	82.68	71.02	169.89	134.6
27.43	17.02	84.07	72.34	171.22	135.9
29.14	18.99	85.52	73.77	173.67	137.2
30.86	20.96	89.41	77.10	175.21	138.6
31.69	21.94	93.31	80.29	177.44	139.9
33.23	23.66	95.14	81.74	179.53	141.1
34.78	25.37	97.21	83.29	181.21	142.5
36.43	26.91	99.53	85.11	184.95	145.2
38.07	28.45	101.11	86.69	186.43	146.3
41.64	32.26	105.23	89.54	188.69	147.6
44.59	35.13	108.86	92.37	190.35	149.2
46.38	36.90	112.79	94.86	192.42	150.1
48.17	38.68	116.66	98.13	194.11	151.6
49.96	40.34	120.55	100.8	196.14	152.7
51.75	41.98	124.42	103.6	199.84	155.1
53.55	43.68	128.31	105.7	203.54	157.5

**Таблица 7.** Продолжение

<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,	<i>T</i> , K	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}(T)$ ,
1,1	Дж/(К·моль)	<i>1</i> , K	Дж/(К·моль)	<i>1</i> , IX	Дж/(К·моль)
205.13	159.2	262.33	203.1	315.38	274.8
207.23	160.3	264.46	204.7	317.83	277.7
210.89	162.6	266.22	206.6	319.81	284.4
212.13	163.9	268.58	209.2	321.65	292.4
214.57	165.3	271.48	211.6	323.73	305.7
218.24	167.9	274.97	215.2	325.74	322.3
221.91	170.4	276.65	217.1	327.92	345.9
223.42	171.9	278.44	218.8	329.64	367.4
225.56	173.3	281.91	222.1	331.44	388.2
229.21	175.9	283.32	224.4	333.33	410.7
232.33	178.5	285.36	226.1	335.42	436.7
235.93	180.9	287.42	228.9	336.98	453.8
237.12	182.1	290.24	232.2	338.92	472.1
239.53	183.9	293.71	236.2	340.84	483.8
243.11	186.6	295.62	238.3	342.53	489.2
246.84	189.8	298.12	242.2	344.37	492.5
248.23	191.4	300.36	245.7	346.61	494.1
250.29	193.1	302.32	247.6	348.64	495.6
253.84	195.9	305.67	252.4	351.91	497.1
257.39	198.5	309.02	257.4		
260.93	201.7	312.36	263.9		

152 **Таблица 8.** Результаты опытов по определению энергии сгорания привитого сополимера XT3/ПЭГА

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт №3	Опыт №4	Опыт№5	Опыт№6
т(образца), Г	0.21911	0.22113	0.22955	0.22724	0.22341	0.22691
m <sub>(пар)</sub> , г	0.70571	0.70602	0.70129	0.70414	0.70240	0.70362
m <sub>(х.н.)</sub> , г	0.00247	0.00236	0.00284	0.00231	0.00252	0.00230
W, Дж/К	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta t + \Delta(\Delta t), K$	2.56462	2.56893	2.56712	2.57261	2.56107	2.56951
$-\Delta_{\mathrm{c}}U$ , Дж	37969.2	38033.0	38006.2	38087.5	37916.6	38041.6
$-\Delta_{ m c} U_{ m (пар)},$ Дж	32987.5	33002.1	32781.3	32914.1	32833.2	32890.2
$-\Delta_{ m c} U_{ m (x.н.)}$ , Дж	41.3	39.5	47.5	38.7	42.2	38.5
$\Delta_{ m c} U_{ m (caжa)}$ , Дж	9.83	10.3	10.6	10.1	10.2	10.8
$-\Delta_{ m f} U_{ m (HNO3)},$ Дж	4.80	4.98	5.27	5.10	4.69	5.39
$-\Delta_{ m c} U_{ m (образца)},$ Дж/г	22570.5	22596.3	22577.8	22617.9	22589.6	22556.5

Среднее значение:  $-(22584.8 \pm 17.7)$ 

<u>Обозначения:</u>  $m_{(образца)}$  — масса сополимера,  $m_{(пар)}$  — масса парафина,  $m_{(x.н.)}$  — масса хлопчатобумажной нити, W — энергетический эквивалент калориметра,  $\Delta t + \Delta(\Delta t)$ , — поправка на теплообмен;  $\Delta_c U$  — полная энергия сгорания,  $\Delta_c U_{(сажа)}$  — поправка на неполноту сгорания углерода;  $\Delta_c U_{(пар)}$  — поправка на энергию сгорания хлопчатобумажной нити;  $\Delta_c U_{(HNO3)}$  — поправка на энергию образования азотной кислоты;  $\Delta_c U_{(образца)}$  — энергия сгорания сополимера в условиях калориметрической бомбы