

На правах рукописи

БРАТСКАЯ СВЕТЛАНА ЮРЬЕВНА

**ИОНОГЕННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ
ПРОИЗВОДНЫХ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Владивосток – 2009

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

Научный консультант: член-корреспондент РАН
Авраменко Валентин Александрович

Официальные оппоненты: д.х.н., профессор
Варламов Валерий Петрович

д.х.н., профессор
Усьяров Олег Георгиевич

д.х.н.
Тищенко Павел Яковлевич

Ведущая организация: ГЕОХИ им. В.И. Вернадского

Защита состоится « ____ » _____ 2009 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного отделения РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Дальневосточного отделения РАН.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ¹

Современный интерес к природным полиэлектролитам выходит далеко за пределы фундаментальных исследований, связанных с углублением понимания их роли в био- и геохимических процессах. Уникальность строения и функциональное разнообразие в сочетании с биосовместимостью, биоразлагаемостью, экологической безопасностью и возможностью направленной химической модификации открывают практически безграничные возможности применения природных полиэлектролитов в катализе, медицине и биоинженерии, текстильной и бумажной промышленности, процессах извлечения, разделения и концентрирования ионов металлов и органических веществ, а также других областях науки и технологии.

Важной особенностью природных полиэлектролитов является их структурная гетерогенность, обусловленная присутствием нескольких типов функциональных групп, различной степенью разветвленности макромолекул, изменчивостью соотношения и взаимного расположения звеньев в гетерополимерах, широким молекулярно-массовым распределением и особенностями конформационных состояний. Широко применяемая в настоящее время химическая модификация природных полимеров, направленная на повышение комплексообразующей и сорбционной способности, усиление биологической активности, изменение фазового поведения в растворах, также вносит дополнительный вклад в структурную гетерогенность. Следствием сложного строения и взаимного влияния функциональных групп в макромолекулах природных полиэлектролитов и их производных является непрерывность изменения ионогенных свойств, которая не может быть описана с применением широко распространенных методов, основанных на представлении о

¹ СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ: АСМ – атомно-силовая микроскопия, АЦ – анионный центр, БС – бислой (в мультислойных покрытиях), ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография, ГВ – гуминовые вещества, ГК – гуминовые кислоты, ДДС – додецилсульфат натрия, ИСЭ – ион-селективный электрод, ИФГ – ионогенные функциональные группы, КЭХ – N-(2-карбоксиэтил) хитозан, ПАВ – поверхностно-активное вещество, ПГМА – полиглицидилметакрилат, ПДАДМАХ – полидиаллилдиметиламмоний хлорид, ПСМА – сополимер стирола и малеинового ангидрида, ПЭК – полиэлектролитный комплекс, ПЭМА – сополимер этилена и малеинового ангидрида, РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, СЗ – степень замещения, ФК – фульвовые кислоты, ЧАЭС – Чернобыльская атомная электростанция, D-оптическая плотность, pI – изоэлектрическая точка.

дискретности констант равновесий. Наиболее корректным подходом является применение непрерывных моделей ионных равновесий, позволяющих охарактеризовать кислотно-основные и комплексообразующие свойства высокомолекулярных полифункциональных объектов без использования предварительной информации о составе и введения ограничений на модель ионных равновесий.

Несмотря на имеющийся опыт применения непрерывных моделей для описания кислотно-основных свойств высокомолекулярных полифункциональных объектов, задача описания равновесий комплексообразования с учетом кислотно-основных свойств полимерного лиганда, т.е. процесса конкурентного взаимодействия протонов и ионов металла с лигандом, в рамках непрерывных моделей остается нерешенной. Принимая во внимание исключительно важную роль ионных взаимодействий в растворах и на границах раздела фаз, очевидна актуальность разработки корректных подходов к количественному анализу кислотно-основных и комплексообразующих свойств природных полиэлектролитов и их производных с учетом фактора структурной гетерогенности и использования полученной информации для установления корреляций «структура – физико-химические свойства – эффективность в технологических процессах», оптимизации условий синтеза и применения природных полимеров в качестве ионитов, сорбентов, флокулянтов и других материалов специального назначения.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ заключалась в разработке и верификации нового подхода к анализу ионных равновесий в растворах полиэлектролитов с учетом фактора структурной и энергетической гетерогенности – непрерывной обобщенной модели ионных равновесий; а также в установлении закономерностей влияния структурных особенностей ряда природных полиэлектролитов и их производных на эффективность разделения фаз в дисперсных системах и направленной модификации поверхностных свойств материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие НАУЧНЫЕ ЗАДАЧИ:

- Верификация методов расчета непрерывных спектров констант кислотно-основных равновесий (рК-спектроскопии) и равновесий комплексообразования (р β_{ML} -спектроскопии) в модельных системах низкомолекулярных веществ и системах, численно сгенерированных с применением имитационного моделирования.

- Применение обобщенной модели ионных равновесий (рК- и р β_{ML} -спектроскопии) к исследованию свойств функциональных производных хитозана – N-(2-карбоксиитил) хитозанов (КЭХ) и установление корреляции между степенью

замещения (СЗ), кислотно-основными, коллоидными и комплексообразующими свойствами КЭХ.

- Установление закономерностей влияния кислотно-основных свойств и молекулярно-массового распределения гуминовых веществ (ГВ) на стехиометрию образования полиэлектролитных комплексов (ПЭК) с поликатионами и эффективность удаления ГВ в процессах водоподготовки.

- Исследование эффективности процессов извлечения гидрофобных загрязняющих веществ с применением хитозана, его гидрофобно модифицированных производных и флокулирующих композиций на их основе.

- Установление влияния СЗ и разветвленной структуры амилопектина на коллоидные свойства и адсорбционное поведение высококатионных крахмалов. Оптимизация СЗ катионных крахмалов для применения в качестве флокулянтов и связующих агентов в системах удерживания наполнителей на поверхности целлюлозных волокон.

- Применение хитозана, его производных и их ПЭК с каррагинанами для получения функциональных покрытий биомедицинского назначения, предотвращающих бактериальную адгезию.

ДОСТОВЕРНОСТЬ полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования (ВЭЖХ, атомно-абсорбционной спектроскопии, РФЭС, ^1H ЯМР, фотон-корреляционной спектроскопии, электрокинетического анализа поверхности, АСМ, эллипсометрии, лазерного электрофореза, коллоидного и потенциометрического титрования), а также непротиворечивостью выводов работы современным представлениям о структуре и свойствах природных полиэлектролитов и их поведении в растворах и на границах раздела фаз.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

- Предложен и экспериментально обоснован новый подход к исследованию протолитических и комплексообразующих свойств полиэлектролитов в рамках непрерывной обобщенной модели, позволяющей рассчитывать непрерывные спектры констант ионных равновесий без предварительной информации о составе системы.

- Введен новый принцип получения и обработки экспериментальных данных комплексометрического потенциометрического титрования полимерных лигандов с использованием двух индикаторных электродов – рН-электрода и ион-селективного электрода (ИСЭ), что позволяет существенно расширить возможности метода при исследовании комплексов с $\log(K_{ML}) > 7$.

- Доказана возможность использования обобщенной модели ионных равновесий для установления корреляции между СЗ, структурной гетерогенностью, кислотно-основными, комплексообразующими и коллоидными свойствами функциональных производных природных полиэлектролитов. Для КЭХ с диапазоном СЗ 0.5-1.6 установлено влияние гетерогенности мономерного состава производных на характер рК- и $p\beta_{ML}$ -спектров и механизмы координации ионов Cu^{2+} . Показано, что с использованием предложенной непрерывной модели ионных равновесий возможен расчет 3D диаграмм вкладов высокоаффинных и низкоаффинных центров в связывание ионов металлов в пространстве рН/рМ.

- Впервые исследованы флокулирующие свойства, сорбция на целлюлозном волокне и эффективность катионных крахмалов со степенью замещения до 1.54 в системах удерживания наполнителей, применяемых в бумажной промышленности. Установлено влияние разветвленной структуры амилопектина на доступность катионных центров при взаимодействии с анионными полиэлектролитами, эффективность разделения фаз в дисперсиях минеральных наполнителей и особенности адсорбционного поведения крахмалов на противоположно заряженной поверхности.

- Оптимизированы условия получения ковалентно привитых покрытий хитозана с использованием якорных слоев полимеров, содержащих эпокси- и ангидридные группы, исследованы характеристики покрытий, определена степень вовлеченности аминогрупп хитозана в ковалентное связывание. Исследованы особенности экспоненциального типа роста мультислойных полиэлектролитных пленок хитозан/каррагинан в зависимости от рН, солевого состава, типа и конформации каррагинана. Установлена зависимость между способом получения хитозан-содержащих покрытий, гидрофильностью, электрокинетическими свойствами поверхности и эффективностью предотвращения бактериальной адгезии.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Предложенная обобщенная модель ионных равновесий может быть использована для расчета констант связывания ионов металлов в геохимических моделях, оценки биодоступности и токсичности ионов тяжелых металлов, возможности использования природных и синтетических высокомолекулярных веществ в качестве детоксикантов и реагентов для извлечения ионов металлов из техногенных сточных вод.

Установлен оптимальный диапазон степени карбоксиэтилирования хитозанов для применения в качестве флокулянтов и хелатирующих флокулянтов. Уста-

новлен ряд практически важных закономерностей влияния плотности ИФГ, молекулярно-массового распределения, степени гидрофобного замещения природных полиэлектролитов на стехиометрию образования ПЭК и механизмы извлечения гидрофобных загрязняющих веществ и полимерных латексов. Определен оптимальный диапазон СЗ высококатионных крахмалов для применения в качестве флокулянтов и связующих веществ.

На основе проведенных исследований предложены новые способы повышения эффективности процессов водоподготовки (патент РФ № 2253625) и переработки сточных вод, содержащих гидрофобные загрязняющие вещества (патенты РФ № 2288771, № 2279405) с применением хитозана, его гидрофобно модифицированных производных и флокулирующих композиций на их основе. Получены санитарно-эпидемиологические заключения о соответствии флокулянтов «Инстафлок» (ТУ-№ 2163-008-02698192-2004) и «Хитофлок» (ТУ-№ 2163-007-02698192-2005) санитарным правилам СанПиН 2.1.4.1074-01 для применения в питьевом водоснабжении, технология водоподготовки с флокулянтами на основе хитозана была внедрена на ряде предприятий Приморского края.

На предприятиях «ДальРАО» (г. Владивосток) и «КнААПО» (г. Комсомольск-на-Амуре) с положительным результатом проведены испытания способа удаления эмульгированных нефтепродуктов с применением хитозана и гидрофобизированных фильтрующих материалов. По результатам испытаний на ЧАЭС получено положительное заключение об эффективности использования флокулирующих композиций на основе хитозана для удаления из сточных вод латексных пылеподавителей и альфа-излучателей.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

- Непрерывная обобщенная модель ионных равновесий и ее верификация. Новый подход к исследованию равновесий комплексообразования в растворах полиэлектролитов методом комплексометрического потенциометрического титрования с двумя индикаторными электродами – ИСЭ и рН-электродом.

- Корреляция между СЗ, структурной гетерогенностью, протолитическими, комплексообразующими и коллоидными свойствами карбоксиэтилированных производных хитозана в рамках непрерывной модели ионных равновесий.

- Совокупность закономерностей влияния структурных особенностей природных полиэлектролитов (вариабельности кислотно-основных свойств, молекулярно-массового распределения, степени функционализации, степени разветвленности) на стехиометрию образования ПЭК, адсорбционное поведение и флокули-

рующие свойства в системах – ГВ/катионные флокулянты; высококатионные крахмалы/наполнители/целлюлозные волокна; эмульсии масло-в-воде и дисперсии латексных частиц.

- Закономерности экспоненциального типа роста полиэлектролитных мультислоев хитозан/каррагинан в зависимости от pH, солевого состава, структуры и конформации каррагинана. Зависимость эффективности предотвращения бактериальной адгезии на хитозан-содержащих покрытиях от способа их получения (ковалентная иммобилизация и формирование на поверхности ПЭК), гидрофильности и электрокинетических свойств поверхности.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА заключался в выборе направления, объектов и методологии исследования; получении основной части экспериментальных данных, их обработке и интерпретации, формулировании выводов и подготовке публикаций по теме диссертации. Вклад автора в прикладные разработки в составе авторского коллектива сотрудников Института химии ДВО РАН составлял 25%. Математическая реализация методов рК- и рβ_{ML} – спектроскопии и разработка программного комплекса для расчета констант равновесий, использованного при выполнении работы, осуществлена к.х.н., н.с. Голиковым А.П., ИХ ДВО РАН. Квантовохимические расчеты устойчивости комплексов КЭХ-Cu²⁺ проведены н.с. Войтом А.В., ИХ ДВО РАН. Результаты использования хитозана и флокулирующих композиций на его основе для очистки поверхностных вод от ГВ получены совместно с н.с. Червонецким Д.В., ИХ ДВО РАН и будут использованы в его диссертации на соискание степени кандидата химических наук. Автор также выражает признательность за плодотворное сотрудничество к.х.н. Пестову А.В., д.х.н. Ятлуку Ю.Г. (ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург), докторам Симоне Шварц и Франку Симону (Лейбниц Институт полимерных исследований, г. Дрезден, Германия) и профессорам Хенни ван дер Мэй и Хендрику Бушеру (Медицинский центр Университета г. Гронинген, Нидерланды).

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Результаты работы были доложены на 9-ой Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана» (Ставрополь, 2008), 8th World Biomaterials Congress (Амстердам, Нидерланды, 2008), 10th Pacific Polymer Conference (Кобе, Япония, 2007), 8th International Conference of the European Chitin Society (Анталья, Турция, 2007), 10th ICCS – EUCHIS '06 (Монпелье, Франция, 2006), 7th Asia-Pacific Chitin and Chitosan Symposium (Пусан, Корея, 2006), 10th Dresden Polymer Discussion: Characterization of Polymer Surfaces and Thin Films

(Майсен, Германия, 2005), 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society (Утрехт, Нидерланды, 2005), 19th Conference of the European Colloid and Interface Society (Гейло, Норвегия, 2005), European Polymer Congress (Москва, 2005), MACRO 2004 World Polymer Congress (Париж, Франция, 2004), 17th Conference of European Colloid and Interface Society (Флоренция, Италия, 2003), Conference on Water Resources and Environment Research (Дрезден, Германия, 2002), Conference 'Festkörper-analytik' (Кемниц, Германия, 2001), International conference on Colloid and Surface Science (Токио, Япония, 2000).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По теме диссертации опубликовано 65 печатных работ, из них 23 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, получено 3 патента РФ.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и приложений. Работа изложена на 359 страницах, содержит 97 рисунков, 22 таблицы, список цитированной литературы – 459 источников.

РАБОТА ВЫПОЛНЕНА в соответствии с плановой тематикой НИР Института химии ДВО РАН: «Фундаментальные исследования физико-химических проблем направленного синтеза веществ и создания на их основе материалов с уникальными свойствами, перспективных для морских технологий и техники», № государственной регистрации 01.2.006 11023; «Развитие теоретических основ комплексного использования техногенного и природного (в первую очередь минерального) сырья Дальнего Востока, включая ресурсы моря», № государственной регистрации 01.2.006 11024, а также в рамках ведущих научных школ №№ НШ-5428.2006.3 и НШ-2045.2008.3, гранта Президента РФ МК 1810.2006.3, гранта ИНТАС IG 03-56-113 и грантов НАТО CLG-NATO PST.CLG.979428.6993/FP и CLG-NATO SWP.NR.CLG 9820 12.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В Главе 1 «Кислотно-основное равновесие и комплексообразование в растворах полиэлектролитов» рассматривается развитие подходов и современное состояние проблемы описания ионных равновесий для полиэлектролитов и поверхностных функциональных групп в рамках двух альтернативных моделей – дискретной, оперирующей ограниченным набором дискретных констант (методы функций Грана, Гендерсона-Хассельбаха, Ружича и Скэтчарда, электростатическая

модель Качальского) и непрерывной, в основе которой лежит представление о континууме констант ионных равновесий и возможности существования неограниченного набора неидентичных центров связывания протонов и ионов металлов (модель аффинных спектров CAS, модель нормального распределения, модель неидеальной конкурентной сорбции (NICA), рК-спектроскопия). На основании анализа литературных данных о возможностях и ограничениях существующих методов сделан вывод, что наиболее корректным и информативным подходом к анализу ионогенных свойств природных полиэлектролитов, точная химическая структура которых чаще всего достоверно неизвестна, является использование непрерывных моделей ионных равновесий, не требующих предварительной информации о составе системы.

В непрерывных моделях кислотно-основные и комплексообразующие свойства полиэлектролитов описываются уравнениями (1) и (2), соответственно:

$$f(\text{pH}) = \int_{\text{pK min}}^{\text{pK max}} \rho_a(\text{pK}) \varphi(\text{pK}_i, [\text{H}]) d\text{pK} \quad (1)$$

где $f(\text{pH})$ - экспериментально определяемая зависимость рН от объема титранта, $\varphi(\text{pK}, [\text{H}])$ - функция, описывающая связывание протона с i -аффинным центром, $\rho_a(\text{pK})$ - функция распределения функциональных групп по шкале рК во всем диапазоне значений рК, имеющих физический смысл (рК-спектр)

$$f(\text{pH}, \text{pM}) = \int_{\text{p}\beta_{\text{ML}}(\text{min})}^{\text{p}\beta_{\text{ML}}(\text{max})} \int_{\text{pK}(\text{min})}^{\text{pK}(\text{max})} \varphi(\text{p}\beta_{\text{ML}i}, \text{pK}_i[\text{M}][\text{H}]) \rho(\text{p}\beta_{\text{ML}}, \text{pK}) d\text{pK}_H d\text{pK}_M \quad (2)$$

где $\varphi(\text{p}\beta_{\text{ML}i}, \text{pK}_i[\text{M}][\text{H}])$ - двухкомпонентная функция связывания протонов и ионов металла с i -аффинным центром полимерного лиганда, $\rho(\text{p}\beta_{\text{ML}}, \text{pK})$ - двумерная функция распределения функциональных групп по шкалам рК и рβ_{ML}

Причиной необходимости учета кислотно-основных свойств полимерного лиганда при рассмотрении равновесий комплексообразования является конкурентность процессов связывания ионов металла и протонов в соответствии с равновесием (3). Однако, во всех известных из литературы непрерывных моделях для упрощения задача сводилась к рассмотрению комплексообразования при условии постоянства рН, т.е. фактически к нахождению одномерной функции распределения с использованием уравнения (1) и экспериментально определяемой зависимости $f(\text{pM})$. Предлагаемая в данной работе непрерывная обобщенная модель ионных

равновесий не ограничивается условием постоянства рН и позволяет анализировать процесс комплексообразования с учетом кислотно-основных свойств полимерного лиганда.

Если выполняется равновесие в соответствии с нижеприведенной схемой:



а высокоаффинный лиганд проявляет слабые кислотно-основные свойства, в процессе комплексометрического титрования происходит высвобождение протонов. Таким образом, прецизионное измерение изменений рН позволяет уточнить значения рМ в области ниже предела обнаружения ИСЭ при условии известных параметров кислотно-основного равновесия для полимерного лиганда (рК-спектра). Такая возможность представляет наибольшую ценность для исследования комплексных соединений с $p\beta_{ML} > 7$, так как чувствительность большинства коммерчески доступных ИСЭ, применяемых в комплексометрическом титровании, ограничивается пределом 10^{-7} М, что приводит к искажению начального участка кривой титрования, содержащего информацию о высокоаффинных центрах связывания.

В рамках предложенной непрерывной обобщенной модели ионных равновесий, спектры констант равновесия комплексообразования ($p\beta_{ML}$ -спектры), согласно равновесию (3), соответствуют константам нестойкости комплексов и рассчитываются из уравнения, аналогичного уравнению (2), с учетом того, что в общем случае способность к образованию комплексов с произвольным металлом не имеет строгой корреляции с кислотно-основными свойствами полимерного лиганда, а значит, двумерная функция распределения $\rho(p\beta_{ML}, pK)$ может быть заменена произведением одномерных функций $\rho(p\beta_{ML}) \cdot \rho(pK)$. В результате, располагая предварительно установленным по данным кислотно-основного титрования лиганда рК-спектром ($\rho(pK)$) и данными об изменении рН и рМ в ходе комплексометрического титрования полимерного лиганда раствором соли металла, можно рассчитать спектр условных констант нестойкости комплекса $\rho(p\beta_{ML})$ - $p\beta_{ML}$ -спектр без введения каких-либо ограничений на модель ионных равновесий, за исключением условия монодентатности комплексов, принимаемого практически во всех известных моделях анализа природных полиэлектролитов. Метод численного решения такого двумерного интегрального уравнения был разработан на основе метода регуляризации, что позволяет применять его к реальной физической информации, содержащей случайные ошибки, и получать при этом стабильные решения.

Верификацию непрерывной модели ионных равновесий и правильность алгоритма расчета проверяли, обрабатывая кривые потенциометрического титрования смесей низкомолекулярных кислот и оснований, а также кривые комплексометрического титрования, сгенерированные методом имитационного моделирования и содержащие распределенную по нормальному закону случайную погрешность. В задачи верификации входило установление минимальной величины $\Delta pK(\Delta p\beta_{ML})$, при которой возможно разделение компонентов системы; установление возможности корректного разделения многокомпонентных систем; оценка влияния концентрации фоновой кислоты и точности экспериментальных данных на корректность расчета pK - и $p\beta_{ML}$ - спектров и фактора гетерогенности (ширины пика в спектре констант ионных равновесий). В случае $p\beta_{ML}$ -спектроскопии также определялась верхняя граница величин $p\beta_{ML}$, которые могут быть рассчитаны с использованием экспериментальных данных ИСЭ в диапазоне pM 3-6 и данных pH -электрода, и достоверность модели при идентификации высокоаффинных лигандов ($p\beta_{ML} > 8$) на фоне более высоких содержаний низкоаффинных лигандов.

На основании проведенных расчетов было установлено, что с применением методов pK - и $p\beta_{ML}$ -спектроскопии в рамках непрерывной обобщенной модели ионных равновесий можно разделять компоненты смесей неизвестного состава с

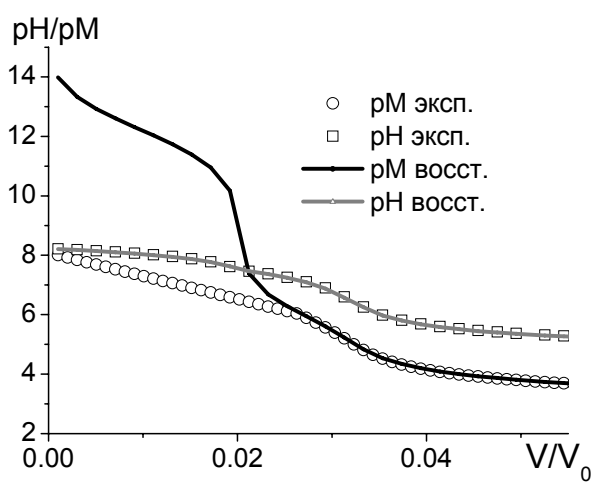


Рис.1. Уточнение значений pM (pM восст.) с использованием экспериментальных данных pH - электрода (pH эксп.) для системы с $p\beta_{ML}$ 6 и 12. Предел обнаружения ИСЭ ограничен pM 6

константами, отличающимися более чем на 0.75 ед. и идентифицировать произвольное число компонентов в системе при условии $\Delta pK > 1.0$ (таблица 1). Показано, что, располагая pK -спектром полимерного лиганда, рассчитанным по уравнению (1) на основании данных кислотно-основного титрования и проводя потенциометрическое комплексометрическое титрование с двумя индикаторными электродами – pH и ИСЭ, можно уточнить значения pM в области $pM > 6-7$ (рис. 1) и рассчитать параметры равновесия комплексообразования для систем с $p\beta_{ML} < 13$ – (рис. 2).

Таблица 1. Результаты обработки численно сгенерированных кривых комплексометрического потенциометрического титрования (ε – средняя относительная ошибка, σ – полуширина пика в $p\beta_{ML}$ -спектрах (характеристика гетерогенности объекта), R-точность определения pM , фон – присутствующая в системе сильная кислота/основание)

№	R	Заданные параметры			Рассчитанные параметры					
		$p\beta_{ML}$	$C \cdot 10^4$, моль/л	σ	$p\beta_{ML}$	ε , %	$C \cdot 10^4$, моль/л	ε , %	σ	ε , %
1	± 0.005	фон	2		фон		2.00 ± 0.03	0		
		6	2	0.5	5.8 ± 0.1	2.5	2.0 ± 0.1	0	0.6 ± 0.2	20
		8	3	0.5	8.1 ± 0.1	0.6	3.0 ± 0.1	0	0.5 ± 0.13	0
2	± 0.01	фон	2		фон		2.01 ± 0.04	0.5		
		6	2	0.5	5.8 ± 0.1	3	1.8 ± 0.1	9	1.2 ± 0.55	140
		8	3	0.5	7.9 ± 0.1	0.2	3.2 ± 0.2	6.6	0.7 ± 0.1	40
3	± 0.005	фон	3		фон		2.97 ± 0.02	1		
		6	4	1	5.8 ± 0.29	3	3.92 ± 0.01	2	1.15 ± 0.05	15
		9	1	0.5	8.8 ± 0.1	2	1.05 ± 0.04	5	0.6 ± 0.1	34
4	± 0.01	фон	3		фон		2.97 ± 0.03	1		
		6	4	1	5.98 ± 0.06	0.3	3.92 ± 0.02	2	1.15 ± 0.06	15
		9	1	0.5	8.85 ± 0.01	1.7	1.05 ± 0.02	5	0.67 ± 0.06	20
5	± 0.005	фон	3		фон		3.02 ± 0.02	0.7		
		6	3	1	6.06 ± 0.01	1	2.75 ± 0.06	8.3	1.44 ± 0.01	44
		10	2	1	10.07 ± 0.04	0.7	1.95 ± 0.03	2.5	1.12 ± 0.02	12
6	± 0.01	фон	3		фон		2.99 ± 0.03	0.3		
		6	3	1	6.15 ± 0.11	2.5	2.77 ± 0.03	7.6	1.54 ± 0.05	54
		10	2	1	10.2 ± 0.11	2	1.91 ± 0.04	4.5	1.2 ± 0.1	20
7	± 0.005	фон	3		фон		3.02 ± 0.03	0.6		
		6	3	1	5.5 ± 0.5	8.1	3.0 ± 0.3	0.3	2.3 ± 0.5	127
		11	2	1	11.6 ± 0.4	5.2	2.0 ± 0.2	3	1.2 ± 0.2	22
8	± 0.01	фон	3		фон		3.06 ± 0.03	2		
		6	3	1	5.6 ± 0.4	6.7	3.1 ± 0.2	3.3	1.6 ± 0.4	60
		11	2	1	11.02 ± 0.01	0.2	2.06 ± 0.09	3	1.2 ± 0.0	20
9	± 0.005	фон	3		фон		3.05 ± 0.03	1.7		
		6	3	0.3	6.6 ± 0.7	10	2.7 ± 0.2	11	0.3 ± 0.1	0
		7	2	0.3	6.9 ± 0.2	1.4	2.3 ± 0.3	13	0.7 ± 0.4	133
10	± 0.005	фон	3		фон		3.02 ± 0.03	0.7		
		7	3	0.2	6.95 ± 0.01	0.7	3.17 ± 0.03	6	0.35 ± 0.01	75
		7.75	2	0.2	7.85 ± 0.01	1.3	1.82 ± 0.03	9	0.3 ± 0.01	50
11	± 0.005	фон	3		фон		3.03 ± 0.02			
		8	3	0.2	7.95 ± 0.01	0.6	2.9 ± 0.2	3	0.27 ± 0.03	35
		8.75	2	0.2	8.80 ± 0.07	0.6	2.0 ± 0.2	0	0.27 ± 0.03	35
12	± 0.005	фон	5		фон		5.1 ± 0.1	2		
		8	3	0.2	7.9 ± 0.1	1.25	2.6 ± 0.8	13	0.33 ± 0.17	65
		8.75	2	0.2	8.7 ± 0.2	0.6	2.3 ± 0.4	15	0.27 ± 0.1	4
		9.75	3	0.2	9.7 ± 0.2	0.5	3.1 ± 0.4	3	0.28 ± 0.2	
13	± 0.005	фон	5		фон		5.42 ± 0.07	8		
		6	3	0.5	5.9 ± 0.1	2	2.82 ± 0.05	6	0.6 ± 0.1	20
		9	2	0.5	9.7 ± 0.2	8	2.07 ± 0.07	4	0.4 ± 0.1	20
		11	3	0.5	11.8 ± 0.3	7	2.8 ± 0.2	7	0.68 ± 0.08	36

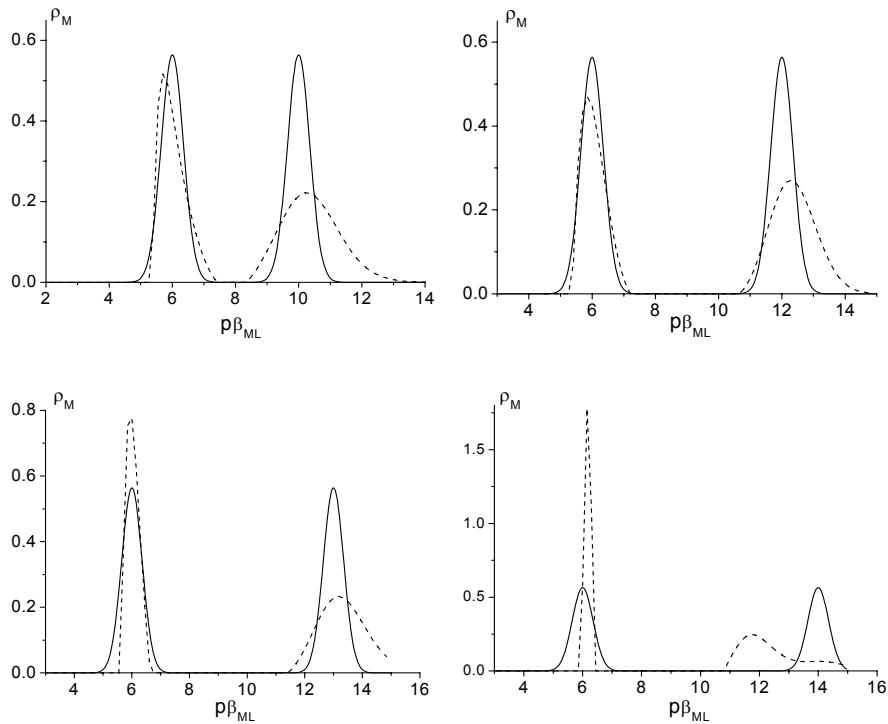


Рис.2. Идеальные (сплошные линии) и восстановленные (пунктирные линии) нормированные $r\beta_{ML}$ -спектры для двухкомпонентных систем (точность определения $rM \pm 0.005 \text{ед.}$)

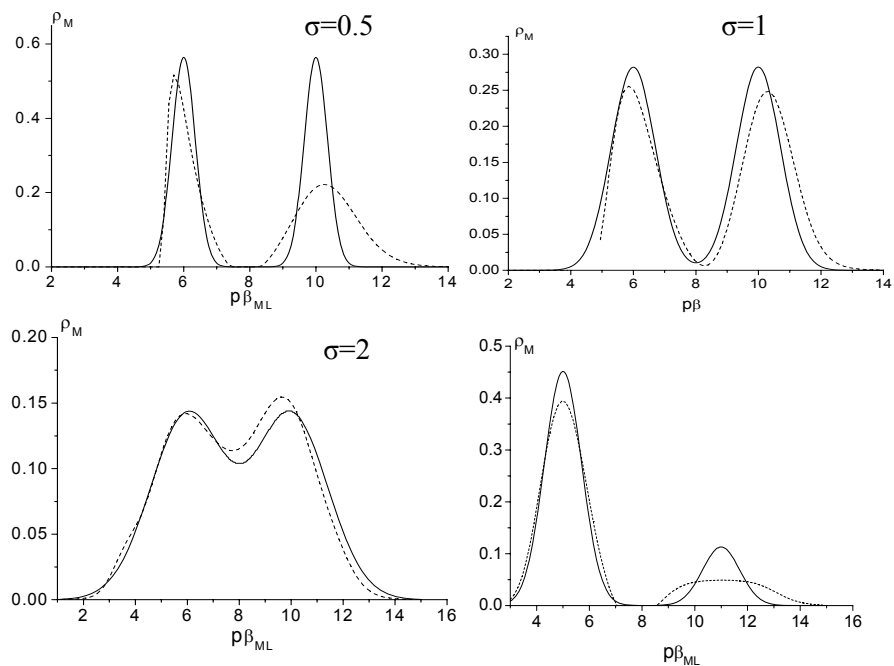


Рис. 3. Анализ гетерогенности объекта (σ) и идентификация высокоаффинных центров связывания в системах с преобладанием низкоаффинных центров (предел обнаружения ИСЭ ограничен rM 6, точность определения $rM \pm 0.005 \text{ед.}$). Идеальные (сплошные линии) и восстановленные (пунктирные линии) нормированные $r\beta_{ML}$ -спектры

В отличие от многих более ранних непрерывных моделей, характерным недостатком которых являлось либо чрезмерное уширение пиков, либо, напротив, расщепление одного широкого пика в распределении на несколько узких компонент, предложенный метод $p\beta_{ML}$ -спектроскопии, для большинства исследованных систем позволяет с удовлетворительной точностью охарактеризовать гетерогенность объекта и идентифицировать высокоаффинные центры связывания металла в системах с доминированием низкоаффинных центров (рис. 3).

Отличительной особенностью метода регуляризации, применяемого для численного решения уравнения вида (2) является повышение стабильности рассчитываемых pK - и $p\beta_{ML}$ -спектров при обработке реальной физической информации, содержащей случайные ошибки. Было установлено, что в диапазоне точности измерения pM от ± 0.005 до ± 0.05 (доверительная вероятность 0.9) возможно достаточно корректное восстановление pK - и $p\beta_{ML}$ – спектров. В целом, верификация предложенной непрерывной модели ионных равновесий с использованием экспериментальных данных потенциометрического титрования и метода имитационного моделирования позволяют заключить, что модель лишена ряда недостатков, присущих упрощенным непрерывным моделям, и может быть применена для анализа кислотно-основных и комплексообразующих свойств полифункциональных объектов, в том числе природных полиэлектролитов и их производных, характеризующихся высокой структурной гетерогенностью.

Глава 2 «Объекты и методы исследования». В работе использовали образцы хитозана, предоставленные Protan Biopolymer AS (Норвегия) с молекулярной массой 340 кДа и степенью деацетилирования 84% (СН-84) и 50% (СН-50); высокомолекулярный хитозан Fluka, молекулярная масса 500 кДа, степень деацетилирования 80% (СН-НМW); низкомолекулярный хитозан Fluka, молекулярная масса 30 кДа, степень деацетилирования 85% (СН-LMW); высокомолекулярный хитозан Herre Medical Chitosan (Германия), молекулярная масса 320 кДа, степень деацетилирования 20% (СН-НМW-Н). Гидрофобно модифицированные производные хитозана, синтезированные из хитозана СН-84 по методу² при мольных соотношениях $NH_2/C12$ -альдегид 1:0.025 (СН-C12НМ-2.5), 1:0.05 (СН-C12НМ-5) и 1:0.10 (СН-C12НМ-10), предоставлены Protan Biopolymer AS (Норвегия). КЭХ с СЗ от 0.56 до

²Yalpani M., Hall L.D. // Macromolecules. – 1984. – Vol. 17. – № 3. – P. 272–281.

1.64 синтезированы к.х.н. Пестовым А.В. (ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург) методом «синтез в геле»³ из хитозана с молекулярной массой 150 кДа и степенью деацетилирования 84%. Кватернизованные хитозаны – СН-Q120 и СН-Q40 (содержащие четвертичную аминогруппу) – синтезированы из хитозана СН-НМW-Н по методике, описанной в работе⁴, СЗ производных по данным ¹Н ЯМР спектроскопии составили 40% и 47%, соответственно. Гидрофобно модифицированные кватернизованные хитозаны были синтезированы из хитозана СН-НМW-Н при мольных соотношениях NH₂/С9-альдегид 1:0.05 (СН-С9НМ05Q) и 1:0.25 (СН-С9НМ25Q) в соответствии с методиками^{2,4}; полученные на первой стадии синтеза гидрофобно модифицированные производные СН-С9НМ05 были использованы для извлечения латексов. Высококатионные крахмалы – хлориды (2-гидрокси-3-триметиламмоний) пропилкрахмала – с СЗ от 0.25 до 1.54 синтезированы в Университете г. Йена, Германия (Центр перспективных исследований полисахаридов, группа профессора Т. Хайнце) по методике, описанной в работе⁵. Использованные ГВ выделены и очищены согласно стандартным методикам IHSS (Международного гуминового общества) и предоставлены к.б.н. Нестеровой О.В. (ДВГУ), к.г.н. Луценко Т.Н. (ТИГ ДВО РАН), к.х.н. Дударчиком В.М. (Институт проблем использования природных ресурсов и экологии, г. Минск, Беларусь). Элементный состав производных приведен в таблице 2, анализ молекулярно-массового распределения проведен методом ВЭЖХ.

В главе 2 также описаны использованные методики исследования кислотно-основных и комплексообразующих свойств методом потенциометрического титрования, методика коллоидного титрования с детектированием по потенциалу протекания, методики проведения флокуляционных тестов и исследования адсорбции полиэлектролитов, методы определения размеров и электрокинетического потенциала коллоидных частиц, описаны методы модификации и анализа поверхности, приведены условия исследования антиадгезивных свойств хитозан-содержащих покрытий в проточной ячейке с циркулирующей суспензией бактерий, а также

³ Патент РФ № 2307103 / Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. Оpubл. 16.01.2007.

⁴ Snyman D. et al. // Carbohydr. Polym. – 2002. – Vol. 50. – № 2. – P. 145–150.

⁵ Naack V. et al. // Macromol. Mater. Eng. – 2002. – Vol. 287. – № 8. – P. 495–502.

оценки антимикробных свойств покрытий в режиме контактной адгезии, как жизнеспособность закрепившихся на поверхности бактерий.

Таблица 2. Характеристики ГК и ФК (элементный состав приведен в расчете на беззольную массу)

Препарат	Массовые % Атомные %				Атомные отношения элементов	
	С	Н	О	N	H/C	O/C
ГК торфа(ГК-Т-I) фракция I (150 кДа)	<u>54.9</u> 37.0	<u>5.20</u> 42.5	<u>35.4</u> 17.9	<u>4.5</u> 2.6	1.15	0.48
ГК торфа (ГК-Т-II) фракция II (30 кДа)	<u>53.2</u> 37.35	<u>4.76</u> 40.1	<u>37.9</u> 19.9	<u>4.14</u> 2.53	1.07	0.53
ГК торфа(ГК-Т-III) фракция III (<8 кДа)	<u>54.8</u> 38.7	<u>4.64</u> 39.5	<u>37.4</u> 19.8	<u>3.16</u> 2.0	1.02	0.51
ГК лизиметров ГК-L	<u>55.1</u> 38.7	<u>4.75</u> 39.8	<u>36.8</u> 19.4	<u>3.35</u> 2.02	1.03	0.50
ФК лизиметров ФК-L-1	<u>45.6</u> 33.8	<u>4.26</u> 38	<u>47.8</u> 26.7	<u>2.34</u> 1.5	1.12	0.79
ФК лизиметров ФК-L-2	<u>45.7</u> 36.2	<u>3.74</u> 35.42	<u>45.9</u> 27.18	<u>1.89</u> 1.28	0.98	0.75
ГК почвы ГК-АТ	<u>48.3</u> 34	<u>4.79</u> 40.5	<u>37.5</u> 19.8	<u>9.40</u> 5.7	1.19	0.58
ГК почвы ГК-А1	<u>46.8</u> 34.4	<u>4.25</u> 37.6	<u>37.8</u> 21	<u>11.1</u> 7.0	1.09	0.61
ГК почвы ГК- С1G	<u>42.6</u> 24.8	<u>7.55</u> 52.7	<u>38.4</u> 16.7	<u>11.5</u> 5.7	2.12	0.67
ГК донных осадков (ГК-М)	<u>43.0</u> 27.7	<u>6.02</u> 46.6	<u>36.5</u> 17.7	<u>14.5</u> 7.9	1.68	0.64

В Главе 3 «Применение обобщенной модели ионных равновесий – рК- и рβ_{ML} – спектроскопии к исследованию кислотно-основных, комплексообразующих и коллоидных свойств полиамфолитов» на примере КЭЖ рассмотрена возможность использования обобщенной непрерывной модели ионных равновесий для установления корреляции между СЗ, кислотно-основными, комплексообразующими и коллоидными свойствами производных природных полиэлектролитов.

Результатом введения в структуру катионного полисахарида хитозана функциональных заместителей, содержащих карбоксильную группу, является получение производных, обладающих свойствами полиамфолитов, положение изоэлектрической точки (рI) которых зависит от СЗ.

Полученная методом рК-спектроскопии информация о характере кислотно-основных свойств КЭХ (рис.4) свидетельствует о выраженной гетерогенности функциональных групп полиамфолита, что хорошо согласуется с данными о сложном мономерном составе производных, установленными методом H^1 ЯМР спектроскопии (таблица 3). Важной обнаруженной особенностью рК-спектров КЭХ является асимметричность пика, относящегося к высокоаффинным центрам – аминок группам КЭХ.

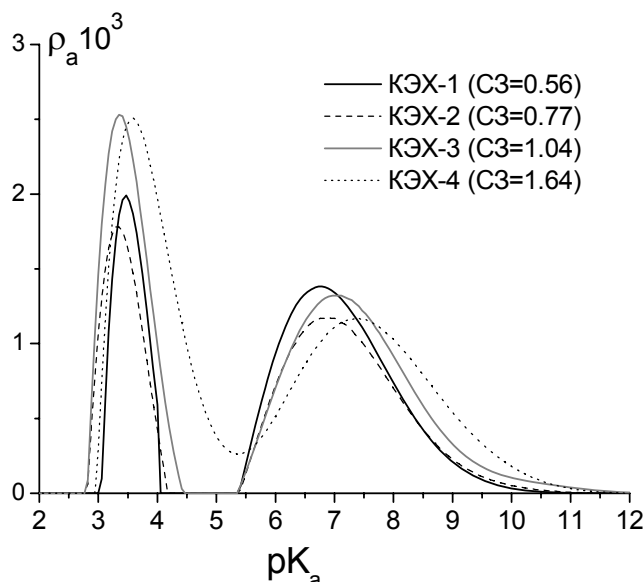


Рис.4. рК-спектры КЭХ, 0.1М KNO₃

Вследствие того, что при расчете констант ионизации в рамках дискретных моделей определяется фактически средневзвешенное значение, расчетная дискретная величина рК может не совпадать с максимумом асимметричного распределения, несмотря на общий для обеих моделей тренд увеличения рК аминок группы с ростом C3 (таблица 4).

Таблица 3. Мономерный состав КЭХ

Образец	C3	незамещенные звенья	монозамещенные звенья	дизамещенные звенья
КЭХ-1	0.56	0.44	0.56	0
КЭХ-2	0.77	0.31	0.62	0.07
КЭХ-3	1.04	0.15	0.65	0.20
КЭХ-4	1.62	0	0.37	0.63

Использование параметров кислотно-основных равновесий, найденных в рамках дискретной и непрерывной моделей, для предсказания pI полиамфолитов в соответствии с формулами для расчета pI белков⁶ и сравнение теоретических значений (pI теор.) с экспериментальными (pI эксп.), полученными методом лазерного электрофореза, показало, что наиболее близкое соответствие расчетных и экспериментальных значений достигается именно при применении непрерывной модели (таблица 4).

⁶ Patrickios C.S. // J. Colloid Interface Sci. – 1995. – Vol. 175. – № 1. – P. 256–260.

Таблица 4. Характеристика протолитических и коллоидных свойств КЭХ

(рI – изоэлектрическая точка полиамфолита, рK₁ и рK₂ - константы ионизации карбоксильных и амино – групп КЭХ, соответственно)

	СЗ	дискретная модель ⁷		рK-спектр		рI эксп.	рI теор.	
		рK ₁	рK ₂	рK ₁	рK ₂		рK-спектр	дискретная модель
КЭХ-1	0.56	3.26	6.92	3.13	6.78	6.72	6.66	6.86
КЭХ-2	0.77	3.31	7.01	3.04	6.88	6.30	6.36	6.48
КЭХ-3	1.04	3.23	7.33	3.09	7.07	4.55	4.46	4.89
КЭХ-4	1.62	3.47	7.83	3.42	7.47	3.55	3.59	3.67

Применение непрерывной модели ионных равновесий к исследованию комплексообразующих свойств КЭХ было направлено на устранение типичных проблем в анализе природных полиэлектролитов потенциометрическими методами. В настоящее время для оценки констант устойчивости комплексов металлов с природными полимерными лигандами преимущественно используется кислотно-основное титрование при фиксированном отношении металл:лиганд (M:L). При этом выбор модели ионных равновесий (количество типов центров связывания) часто достаточно произволен; кроме того, в результате анализа комплексообразующих свойств при фиксированном отношении M:L теряется информация об изменении констант устойчивости комплексов в зависимости от степени заполнения центров связывания, а также о высокоаффинных центрах связывания ионов металла, если они не являются доминирующими. Существенным преимуществом метода рβ_{ML}-спектроскопии является возможность нахождения функции распределения, содержащей всю необходимую информацию о системе (количество типов связывания, соответствующие константы нестойкости комплексов, степень гетерогенности объекта) без каких-либо предположений о модели ионных равновесий, а также возможность уточнения значений рM на начальном участке кривой титрования при использовании ИСЭ ограниченной чувствительности.

С учетом важности состояния протонизации высокоаффинных центров полиэлектролитных лигандов в процессах конкурентного взаимодействия с протонами и ионами металлов, комплексометрическое титрование КЭХ с двумя индикаторными электродами (ИСЭ и рН-электродом) проводили при начальном значении рН 6, 7 и 8. В результате применения для обработки экспериментальных данных

⁷ Skorik Yu.A. et al. // Carbohydr. Res. – 2003. – Vol. 338. – P. 271–276.

непрерывной модели ионных равновесий были рассчитаны условные $\rho\beta_{ML}$ -спектры, описывающие комплексообразование КЭХ с ионами Cu^{2+} при pH 6-8, т.е. в диапазоне изменения степени протонирования аминогруппы (рис.5). Важной особенностью связывания ионов металлов высокомолекулярными лигандами является снижение величины работы по обмену $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{M}^{n+}$ на высокоаффинных центрах с ростом pH и одновременное увеличение электростатического вклада в связывание ионов металла, что приводит к смещению условных $\rho\beta_{ML}$ -спектров в область более высокой аффинности. Эта закономерность четко прослеживается для КЭХ с СЗ до 1, для которых значительный вклад в комплексообразование вносят высокоаффинные центры. С ростом СЗ КЭХ (КЭХ-4) в силу стерических затруднений роль атома азота в координировании ионов меди, по-видимому, заметно снижается, что приводит к нивелированию влияния pH (степени депротонирования аминогруппы) на характер условных $\rho\beta_{ML}$ -спектров.

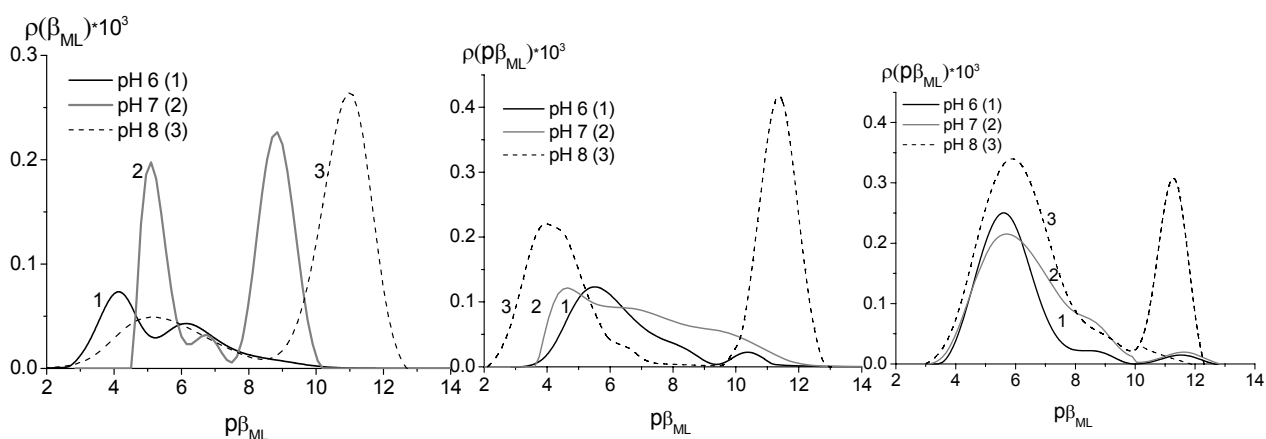


Рис.5. Спектры условных констант нестойкости ($\rho\beta_{ML}$ -спектров) комплексов КЭХ- Cu^{2+} (слева направо: КЭХ-1, КЭХ-3, КЭХ-4)

Наличие во всех $\rho\beta_{ML}$ -спектрах КЭХ двух компонент свидетельствует об образовании комплексов различного состава в результате координирования иона Cu^{2+} с участием незамещенных, моно- и ди-замещенных мономерных звеньев КЭХ. Анализ условных $\rho\beta_{ML}$ -спектров и результаты квантовохимических расчетов устойчивости комплексов КЭХ- Cu^{2+} позволяют связать низкоаффинную компоненту $\rho\beta_{ML}$ с координированием ионов Cu^{2+} незамещенными или дизамещенными звеньями КЭХ, а высокоаффинную – с координацией с участием монозамещенных звеньев (рис.6). Учитывая низкие значения изменения полной энергии образования комплекса с координацией в дизамещенном звене КЭХ относительно аквакомплекс-

са, наиболее вероятно, что в данном случае атом азота в силу стерических ограничений в координации практически не участвует, что приводит к снижению устойчивости комплексов высокозамещенных КЭХ.

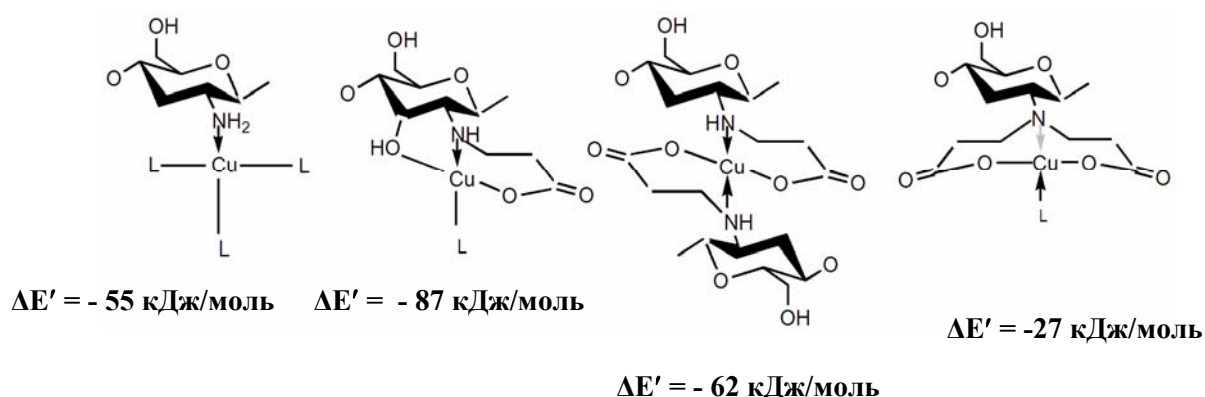


Рис.6. Вероятные структуры комплексов КЭХ- Cu^{2+} и изменение полной энергии образования комплекса по сравнению с аквакомплексом ($\Delta E'$)

Благодаря тому, что в основе используемого варианта $\text{p}\beta_{\text{ML}}$ -спектроскопии лежит двумерное интегральное уравнение (2), позволяющее анализировать совокупность ионных равновесий без введения ограничения ($\text{pH}=\text{const}$), на основании pK - и $\text{p}\beta_{\text{ML}}$ -спектров для экспериментального интервала, соответствующего изменению pH и pM в ходе комплексометрического титрования, можно рассчитать трехмерные функции распределения вкладов высокоаффинных и низкоаффинных центров связывания в пространстве pH/pM , наглядно демонстрирующие разницу в комплексообразующих свойствах производных с разной степенью функционализации (рис.7).

Из характера условных $\text{p}\beta_{\text{ML}}$ -спектров, рассчитанных для КЭХ в диапазоне изменений начального значения pH 6-8, видно, что с увеличением pH доля высокоаффинных центров, участвующих в связывании ионов Cu^{2+} , резко возрастает, а низкоаффинных – падает. Важным следствием такого распределения является практическая невозможность установления наличия высокоаффинных центров для производных КЭХ с $\text{CЗ}>1$ (КЭХ-4), в которых доминируют низкоаффинные центры связывания, если экспериментальный интервал ограничен pH 6-7, как это принято в анализе комплексообразующих свойств полиэлектролитов с применением кислотно-основного титрования комплексов при фиксированном отношении M:L . В свою очередь, некорректная идентификация центров связывания существенно искажает представления о поведении высокозамещенных производных КЭХ в области низких содержаний ионов металла.

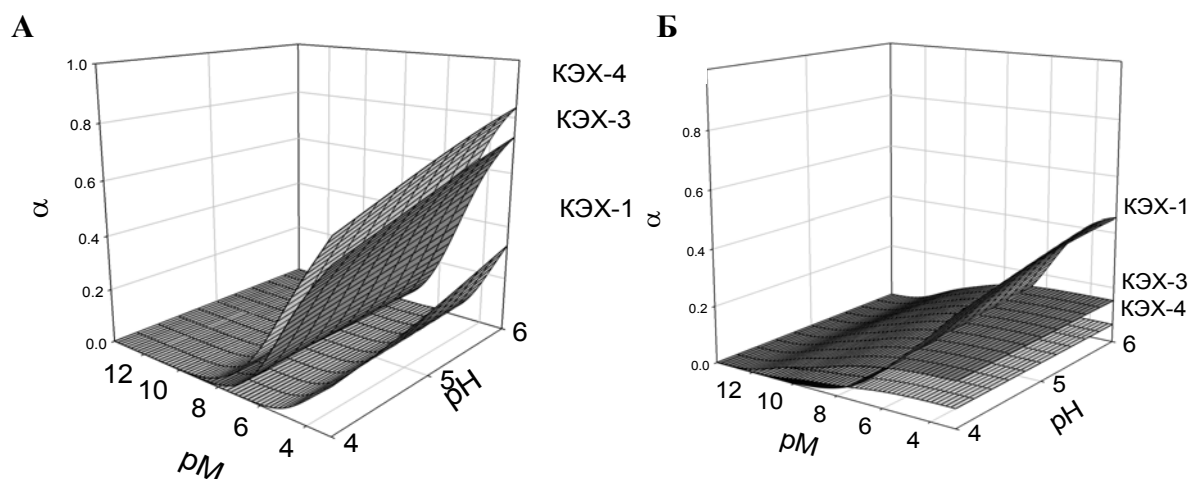


Рис.7. 3D функции распределения, характеризующие участие низкоаффинных (А) и высокоаффинных (Б) центров КЭХ в связывании ионов Cu^{2+} , рассчитанные на основании условных $p\beta_{ML}$ -спектров (pH 6)

Одна из возможностей практического использования КЭХ, основанная на полиамфолитных и комплексообразующих свойствах данных функционализированных производных хитозана, лежит в области извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных сточных вод. Для выявления корреляции между структурой, физико-химическими свойствами и флокулирующей эффективностью КЭХ проведены исследования осаждения смешанных гидроксидов $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$ в системах, по составу близких к сточным водам гальванического производства. Установленные зависимости степени извлечения металлов и скорости осаждения флокул от pH , электрокинетического потенциала коллоидов, СЗ и дозы КЭХ показали, что оптимальные величины СЗ лежат в диапазоне 0.5-1.0, что обеспечивается наиболее благоприятным соотношением анионного заряда макромолекул КЭХ и устойчивостью образующихся комплексов в соответствии с рассчитанными параметрами ионных равновесий.

Очевидно, что методологический подход, примененный к анализу ионных равновесий КЭХ, может быть распространен на исследования свойств других полиамфолитов, а также полиэлектролитов, содержащих функциональные группы разной силы, например, карбоксильные и фенольные, и использован для оптимизации применения ионогенных полимеров для извлечения и концентрирования ионов металлов в природных и техногенных системах.

Глава 4 «Влияние структурных особенностей природных полиэлектролитов на ионогенные свойства и эффективность разделения фаз в дисперсных системах».

Обширное прикладное направление использования природных полиэлектролитов связано либо с их применением в качестве флокулянтов для удаления широкого спектра загрязняющих веществ коллоидной природы и разрушения дисперсий минеральных частиц, либо с необходимостью решения обратной задачи – извлечения природных полиэлектролитов переменной структуры и свойств, как это происходит, в частности, в процессах очистки поверхностных вод от ГВ. Для установления корреляций между структурными особенностями природных полиэлектролитов и их производных и эффективностью разделения фаз в ряде практически важных систем были рассмотрены следующие проблемы: влияние изменчивости кислотно-основных свойств и молекулярно-массового распределения ГВ на стехиометрический состав их ПЭК с катионными флокулянтами и эффективность очистки воды; исследование влияния гидрофобной модификации хитозана на эффективность и механизм извлечения гидрофобных загрязняющих веществ и полимерных латексов; установление роли разветвленной структуры и степени катионного замещения крахмалов на флокулирующие свойства и адсорбционное поведение в системах удерживания наполнителей целлюлозное волокно/каолин/высококатионный крахмал.

Изучение влияния характера кислотно-основных свойств и молекулярно-массового распределения ГВ на состав ПЭК с поликатоном представляет интерес как для решения аналитических задач, связанных с применением для экспресс-анализа содержания ионогенных групп ГВ метода коллоидного титрования, так и прикладных задач извлечения ГВ из природных и сточных вод методом флокуляции. Для трех серий ГВ (таблица 2) проведены сравнительные исследования содержания ИФГ методами потенциометрического титрования с применением рК-спектроскопии и коллоидного титрования низкомолекулярным высококатионным полимером ПДАДМАХ – рис.8. Очевидно, что достоверный анализ содержания ИФГ методом коллоидного титрования возможен только в том случае, если ГВ и поликатион-титрант образуют ПЭК стехиометрического состава.

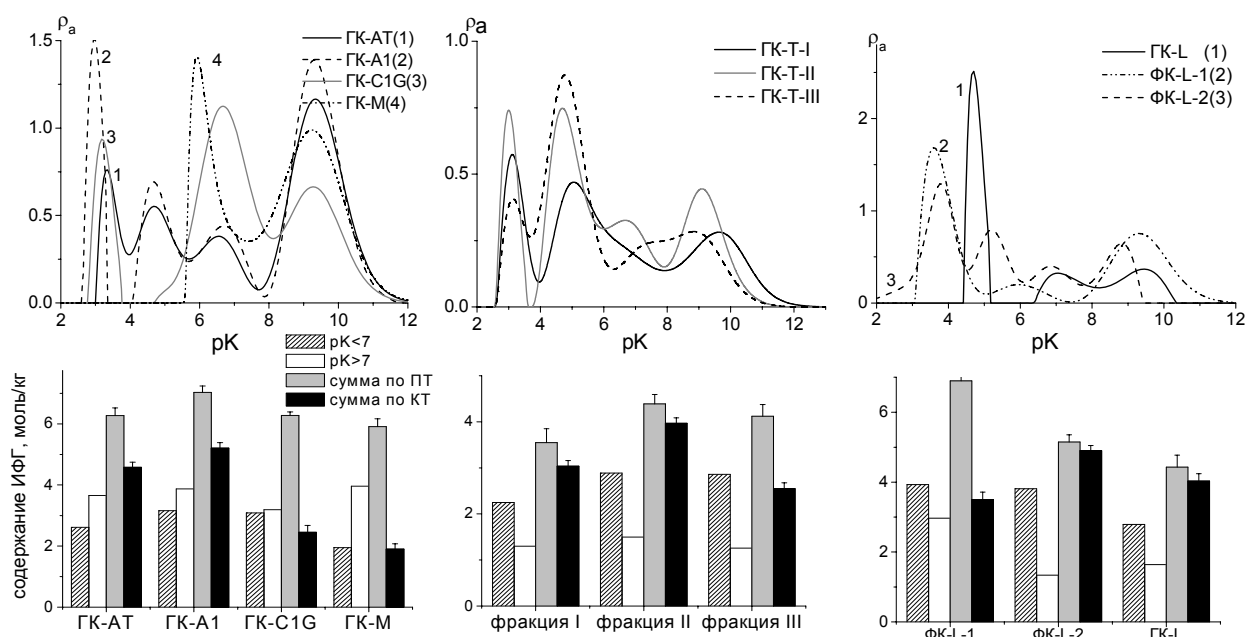


Рис.8. *pK*-спектры ГВ – верхний ряд; распределение ИФГ по силе кислотности (расчет из *pK*-спектров), и суммарные содержания ИФГ, рассчитанные по результатам потенциометрического (ПТ) и коллоидного (КТ) титрований - нижний ряд

На основании проведенного анализа было установлено, что расхождение между результатами определения суммарного содержания ИФГ методами коллоидного и потенциометрического титрования являются статистически значимыми (при доверительной вероятности 0.8) для большинства исследованных ГВ. При этом наибольшие отклонения от стехиометрического состава ПЭК были отмечены для препаратов ГВ, характеризующихся низким вкладом карбоксильных групп с $pK < 5$ (ГК-М, ГК-С1G) и высоким содержанием фракций с молекулярной массой менее 1 кДа (ФК-L-1 и ГК-T-III). Повышенное содержание фенольных групп в ГВ (ГК почв) также приводило к занижению суммарного содержания ИФГ, определяемому коллоидным титрованием, но оказывало менее значительное влияние, чем отмеченные выше факторы. Также было установлено, что в результате агрегации ГВ и снижения доступности анионных центров для полимерного титранта наибольшие отклонения от стехиометрического состава ПЭК наблюдаются в области $pH < 5-6$. Вместе с тем, для ряда ГВ, характеризующихся высоким вкладом в *pK*-спектр карбоксильных групп средней силы и незначительной долей низкомолекулярной фракции (с молекулярной массой менее 1.5 кДа) – ГК-II-T, ФК-L-2, ГК-L, результаты определения суммарного содержания ИФГ методами коллоидного и потенциометрического титрований были статистически незначимы (при

доверительной вероятности 0.9), что определяет возможность применения коллоидного титрования как экспресс метода оценки ионогенных свойств таких ГВ.

Вследствие того, что характер взаимодействия ГВ с катионным титрантом в ходе коллоидного титрования аналогичен процессу, происходящему при осаждении ГВ с применением катионных флокулянтов в водоподготовке, отклонение от стехиометрических соотношений при формировании ПЭК ГВ/поликатион и исключения из взаимодействия с флокулянтом низкомолекулярных фракций ГВ может приводить к снижению эффективности флокуляционной очистки воды. Из рис.9а видно, что эффективность извлечения ГВ, оцениваемая по снижению цветности и окисляемости воды, ниже для ГВ, образующих с поликатионами ПЭК нестехиометрического состава, и выше при использовании в качестве флокулянта хитозана, а не синтетических поликатионов (рис.9 б, в). Спектры поглощения очищенной воды в УФ-области, приведенные на рис.9 в, позволяют провести сравнительный анализ остаточного содержания в очищенной воде растворенных органических веществ, не удаляемых в процессе флокуляции.

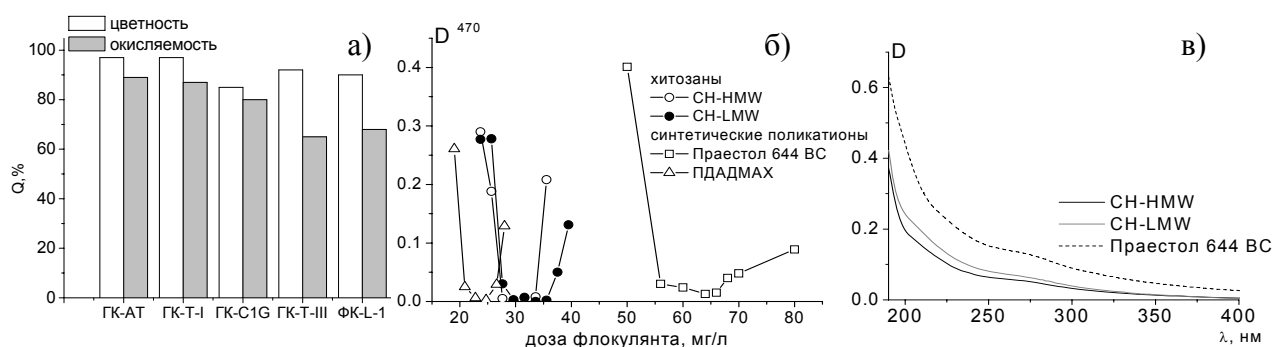


Рис.9. Влияние типа ГВ на эффективность очистки воды (Q) методом флокуляции с хитозаном (а) и зависимость снижения цветности воды (б) и остаточного содержания органических веществ (в) от типа использованного флокулянта, рН 7

Исследование зависимостей содержания свободных ИФГ в ПЭК ГВ:хитозан (рис.10 а) и эффективности снижения цветности (рис. 10 б) от состава комплексов и рН показало, что эффективная флокуляция происходит в области рН, соответствующей рI ПЭК, при этом требуемая глубина очистки в технологически приемлемом диапазоне рН 6-8 достигается в более широком концентрационном интервале хитозана по сравнению с синтетическими катионными флокулянтами (рис.9б).

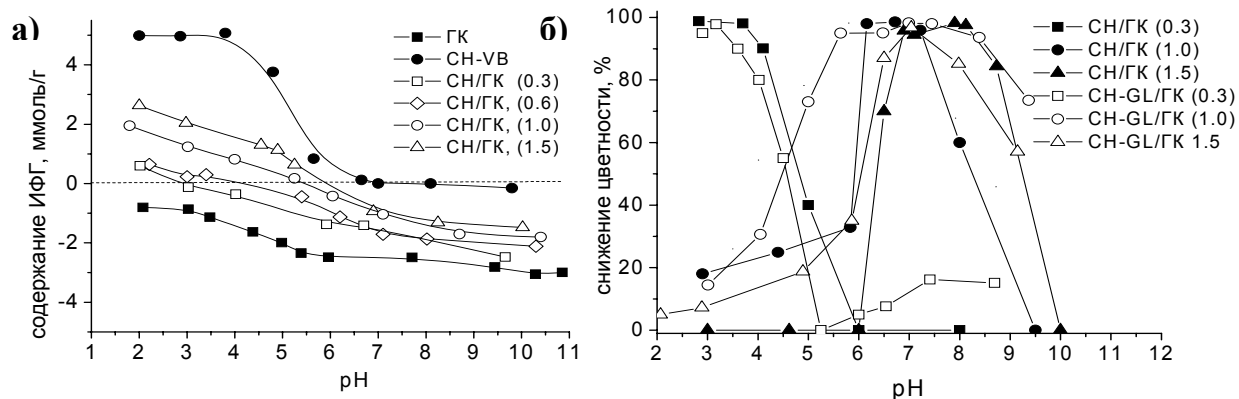


Рис.10. Зависимость содержания свободных ИФГ (отрицательные значения соответствуют анионным коллоидам) в ГК, хитозане и ПЭК ГК/хитозан различного состава – (а) и эффективности удаления цветности воды при осаждении соответствующих ПЭК (б) от рН. Использован хитозан в форме гидрохлорида (СН) и глутамата (СН-GL), состав ПЭК приведен в скобках как отношение количества катионных ИФГ хитозана к анионным ИФГ ГК

Вследствие доминирования в системе электростатических взаимодействий, молекулярная масса хитозана не оказывала значительного влияния ни на требуемую дозу флокулянта, ни на глубину очистки воды (рис. 9 б,в). Было отмечено также, что анионная форма хитозана оказывает влияние на эффективность извлечения ГВ. В частности, с применением хитозана в виде соли глутаминовой кислоты эффективная флокуляция наблюдалась в более широком интервале рН и концентраций флокулянта. Также показано, что совместное использование хитозана и не-

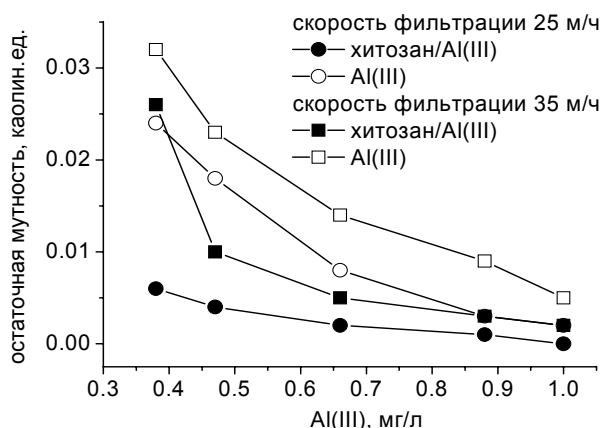


Рис.11. Зависимость эффективности доочистки водопроводной воды хитозаном от линейной скорости фильтрации и концентрации введенного коагулянта

органических коагулянтов (солей железа и алюминия, а также коагулянтов последнего поколения – оксихлорида и оксисульфата алюминия) позволяет снизить расход хитозана и обеспечить эффективное извлечение низких содержаний ГВ, при этом, по сравнению с самостоятельным применением неорганических коагулянтов, такие флокулирующие композиции обеспечивают возможность значительного увеличения скорости фильтрации очищаемой воды (рис.11).

По результатам проведенных исследований в Институте химии ДВО РАН- была разработана серия флокулирующих композиций «Инстафлок», содержащих хитозан и оксихлорид алюминия в различных массовых отношениях (ТУ-№ 2163-008-02698192-2004), и флокулянт «Хитофлок» на основе водорастворимой формы гидрохлорида хитозана (ТУ-№ 2163-007-02698192-2005) для применения в водоподготовке и переработке сточных вод, содержащих анионные коллоиды. Испытания на реальных водах Артемовского водохранилища подтвердили более высокую эффективность флокулянтов на основе хитозана по сравнению с традиционными флокулирующими композициями (таблица 5).

Таблица 5. Эффективность флокуляционной очистки воды Артемовского водохранилища

Параметр	Исходная вода с учетом сезонных колебаний (кроме паводка)	Норматив СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода»	Очищенная вода (полиакриламид +оксихлорид алюминия)	Очищенная вода «Инстафлок»
Fe(общ.), мг/л	0.5 – 1.1	0.3	0.1 – 0.3	<0.1
Al(ост.), мг/л		0.2	0.2 – 0.3	<0.2
pH	7.2-7.5	6 – 9	7.2-7.5	7.2-7.5
Цветность, град.	25-50	20	10 – 20	5 – 10
Мутность, мг/л	2 – 5	1.5	0.5 – 1.4	<0.1
Хлор ост., мг/л	0.2 – 0.5	0.3 – 0.5	без изменений	без изменений
Окисляемость, мгО ₂ / л	3 – 7	5,0	40-50% от исходной	40-50% от исходной
Вкус при 20°С, баллы	2 – 3	2	0 – 2	0 – 2
Запах при 20°С, баллы	0 – 2	2	0 – 2	0 – 2

Интенсификация процессов разрушения эмульсий и извлечения латексных частиц с применением хитозана, его гидрофобных производных и флокулирующих композиций на их основе. Возможность химической модификации природных поликатионов с введением гидрофобных заместителей может рассматриваться как перспективный подход к получению флокулянтов для очистки вод от гидрофобных загрязняющих веществ, увеличение эффективности которых определяется синергизмом электростатических и гидрофобных взаимодействий на границе раздела фаз.

С применением коллоидного титрования, фотон-корреляционной спектроскопии и спектрофотометрии было установлено, что, в зависимости от плотности заряда на границе раздела фаз, в эмульсиях масло-в воде могут реализовываться два различных механизма флокуляции – захват загрязнений с осадком и механизм электростатической дестабилизации, что оказывает существенное влияние на выбор оптимальных условий флокуляции и дозировки флокулянта. Расчет числа анионных центров (АЦ) на поверхности капель эмульсии, проведенный на основании данных о размере частиц и катионной потребности эмульсии (количестве эквивалентов анионного титранта, необходимого для достижения нулевого потенциала протекания при коллоидном титровании эмульсии) показал, что для нестабилизированных эмульсий этот показатель в среднем составлял 0.15 АЦ/нм^2 и 0.3 АЦ/нм^2 при рН 5 и 9, соответственно, тогда как содержание АЦ на поверхности частиц в стабилизированных эмульсиях в диапазоне рН 5-9 сохранялось постоянным – в среднем 0.95 АЦ/нм^2 . Для облегчения интерпретации экспериментальных данных для флокулянтов, отличающихся плотностью заряда, и более явного выражения электростатического вклада в механизм флокуляции, дозы флокулянтов выражались как отношение катионного заряда полиэлектролита (n^+) к анионному заряду эмульсии (n^-).

На рис.12 приведены результаты разрушения нестабилизированных эмульсий масло-в-воде (а) и эмульсий, стабилизированных анионным ПАВ (б-в) с применением хитозана и его производных. Видно, что гидрофобная модификация хитозана оказывает заметный положительный эффект на флокулирующие свойства хитозана только в присутствии ДДС, при этом оптимальная степень гидрофобного замещения хитозана составляет 2.5-5%, дестабилизация эмульсий наступает при степени заполнения поверхности 0.4-0.6, а изменение рН в диапазоне 5-9 практически не оказывает влияние на эффективность разделения фаз. Для нестабилизированных эмульсий с низким зарядом поверхности, напротив, наблюдается выраженная зависимость эффективности очистки вод от рН, наиболее вероятно, связанная с недостаточной аффинностью полимера к поверхности и незначительными изменениями в структуре пограничного слоя вследствие низких величин сорбции флокулянта на поверхности частиц эмульсии. Для обеспечения разделения фаз в таких эмульсиях необходимо использовать хитозан и его производные в количествах,

превышающих дозы, требующиеся для нейтрализации заряда поверхности, а также поддерживать $pH > 7$.

При этом во всех исследованных системах остаточные содержания гидрофобных загрязняющих веществ после очистки с применением хитозанов и флокулирующих композиций на их основе были в 2-3 раза ниже, чем при использовании товарных катионных флокулянтов на основе полиакриламида (таблица 6). Было также установлено, что при снижении диэлектрической проницаемости среды, наблюдается зависимость поглощения хитозаном карбоновых кислот с увеличением длины их углеводородного радикала, что подтверждает возможность захвата гидрофобных поллютантов за счет структурных особенностей природных полисахаридов.

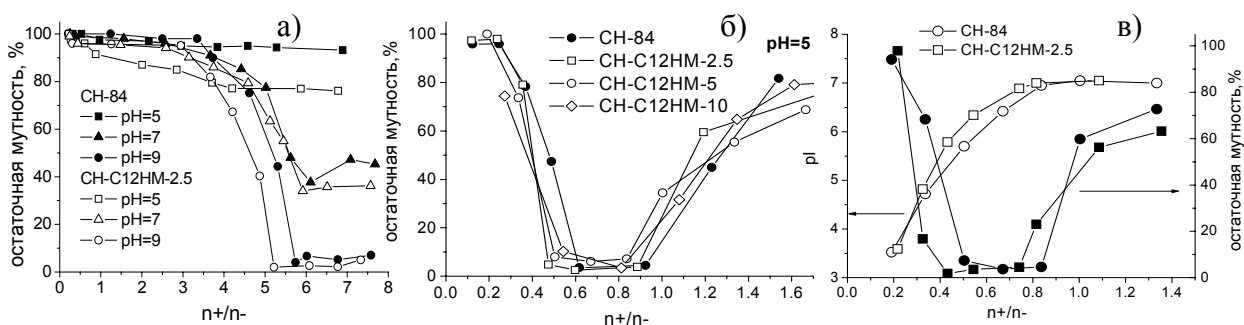


Рис.12. Разрушение нестабилизированных (а) и стабилизированных ДДС (б) эмульсий масло-в-воде с применением нативного (CH-84) хитозана и его гидрофобно модифицированных (CH-C12HM-2.5/5/10) производных. Корреляция между степенью заполнения поверхности, определяемой по pI и эффективностью разделения фаз в эмульсии (в)

Таблица 6. Остаточные концентрации нефтепродуктов (НП) после флокуляции эмульсий масло-в-воде с содержанием НП 500 мг/л

Флокулянт	Доза флокулянта, мг/л	pH	Остаточная концентрация НП, мг/л
CH-84	1.5	7.0	2.8±1.1
CH-C12HM-2.5	1	7.0	1.6±0.5
Праестол 644 ВС	4.5	7.0	6.1±1.5
Праестол 852ВС	3-5	6.3	55±5
Праестол 852ВС	1-3	8.0	12±2
«Инстафлок»	1.5-2	6.3	3.0±0.5
«Инстафлок»	1.5-2	8.0	3.0±0.5

Снижение степени деацетилирования хитозана до 50%, ассоциируемой не только со снижением содержания катионных ИФГ, но и с увеличением жесткости

макромолекул, приводило к значительному падению эффективности разделения фаз в эмульсиях, тогда как изменение молекулярной массы хитозана (30 кДа и 500 кДа) оказывало менее значительное влияние на достигаемую глубину очистки воды.

Значительный положительный эффект гидрофобной модификации хитозаном был отмечен при извлечении латексов с низким зарядом поверхности (ζ -потенциал частиц составлял -10 мВ, содержание анионных групп на поверхности – 0.31 гр./ нм^2), стабилизированных неионными ПАВ, извлечение которых с применением других флокулянтов, в том числе немодифицированным хитозаном, неэффективно даже при полной нейтрализации заряда поверхности. Согласно рис.13, за счет гидрофобной ассоциации производных хитозана с ПАВ на поверхности латекса обеспечивается укрупнение частиц дисперсии и их осаждение в области близкой к точке нейтрализации поверхности. При этом осаждение латексов аналогичного типа, характеризующихся ζ -потенциалом поверхности -22 мВ и содержанием анионных групп 0.64 гр./ нм^2 , достигалось и с применением нативного хитозана.

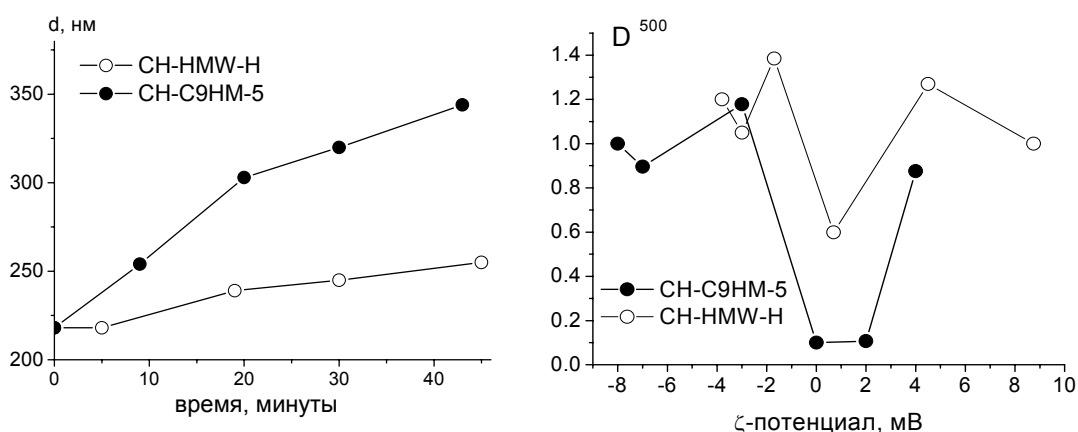


Рис.13. Зависимость размера частиц полистиролакрилатных латексов (ζ -потенциал поверхности -10 мВ) в точке нейтрализации заряда от типа флокулянта (а). Эффективность извлечения латексов (б)

Задача извлечения латексных частиц не ограничивается переработкой сточных вод латексных производств. Применяемые на объектах атомной промышленности латексные пылеподаватели, попадая в сливные воды, способствуют увеличению мобильности радионуклидов как за счет связывания ионных форм карбоксильными поверхностными группами, так и за счет стабилизации коллоидов гидроксидов трансурановых элементов. Перспективность использования хитозана для решения задачи одновременного извлечения пылеподавателей и трансурановых

элементов обусловлена совокупностью его поликатионных и хелатирующих свойств, в том числе в отношении уранил-ионов⁸.

В связи с тем, что используемые в качестве пылеподавителей латексы характеризуются высоким поверхностным зарядом (ζ -потенциал -40 - 55 мВ), определяющим высокую эффективность электростатических взаимодействий с флокулянтами, применение гидрофобно модифицированных производных хитозана было не оправдано. Вместе с тем, снижение концентрации латексных частиц в суспензии приводит к таким же последствиям, как и снижение поверхностного заряда – в разбавленных суспензиях в силу кинетических затруднений депротонирование макромолекул хитозана может предшествовать его сорбции на поверхности частиц, что в сочетании со снижением числа соударений частиц приводит к резкому падению эффективности извлечения латексов методом флокуляции (рис.14 а). Удаление пылеподавителя при его содержаниях менее 10 мг/л достигалось только с использованием флокулирующих композиций на основе хитозана и неорганических коагулянтов, например, «Инстафлок», по механизму захвата с осадком при зарядных соотношениях несколько выше стехиометрических (рис. 14 б), что, тем не менее, позволяло значительно сократить объем образующегося осадка по сравнению с самостоятельным применением неорганических коагулянтов.

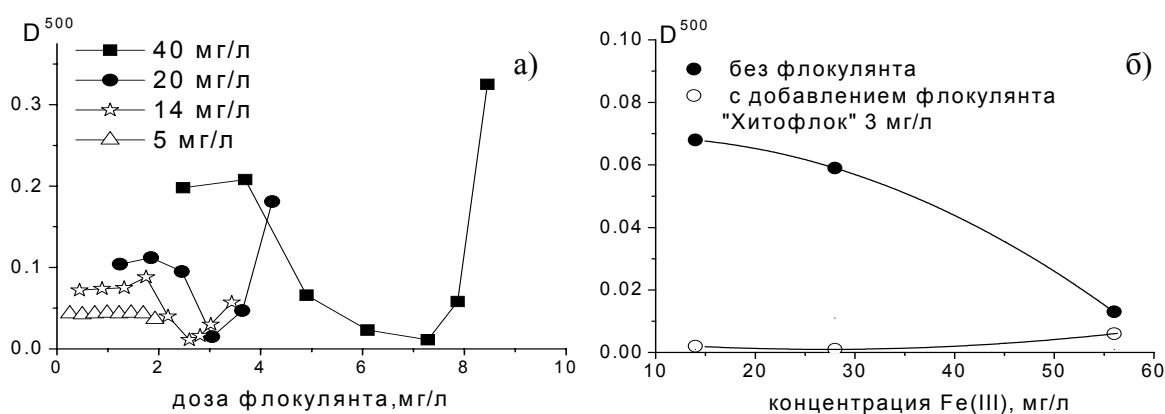


Рис.14. Осаждение эмульсии пылеподавителя КЭ 13-36 флокулянтам «Хитофлок» (а) и флокулирующей композицией на его основе при содержании пылеподавителя 10 мг/л (б), рН 8

Проведенные на основании результатов лабораторных исследований испытания флокулянтов на основе хитозана для одновременного извлечения пылеподавителей и альфа-излучателей из сточных вод ЧАЭС подтвердили их высокую эффектив-

⁸ Piron E., Domard A. // Int. J. Biol. Macromol. – 1997. – Vol. 21. – № 4. – P. 327–335.

ность и возможность использования для решения задач радиационной безопасности (таблица 7).

Таблица 7. Отдельные примеры очистки сточных вод ЧАЭС

№ пробы	Условия эксперимента	Мутность (D ⁵⁰⁰)	Альфа-активность пробы, Бк/л
1-0 (OS)	Исходная проба №1 (pH=1.89)	0.016	1.08*10 ³
OS-0-Fe	Исх. проба (pH=11) + Fe(III) (40 мг/мл)	0.016	9.70*10 ²
OS-1-4	Исх. проба (pH=11) + эмульсия КЭ 40 мг/л + «Хитофлок» 20 мг/л + Fe(III) (40 мг/л)	0.000	3.18*10 ¹
1-1-1	pH=9, Ca ²⁺ -160 мг/л, «Хитофлок»-20 мг/л	0.002	6.59*10 ¹
1-1-3	pH=9, Ca ²⁺ -160 мг/л, «Хитофлок» -5 мг/л, Fe(III) – 10 мг/л	0.000	<5.70*10 ¹
2-0	Исходная проба №2	0.824	8.31*10 ³
2-1 (P-4)	«Хитофлок» – 20 мг/л, Fe(III) -60 мг/л, Ca ²⁺ -160 мг/л	0.006	7.93*10 ¹

Влияние степени замещения и разветвленной структуры на флокулирующие и связующие свойства катионных крахмалов. Важным фактором гетерогенности производных природных полимеров могут быть особенности строения, в частности, высокая разветвленность полиэлектролита, ограничивающая его конформационную свободу, и, следовательно, влияющая на эффективность взаимодействия с противоположно заряженными коллоидами в растворах и поверхностными функциональными группами. Одним из типичных представителей данного класса полиэлектролитов являются химически модифицированные крахмалы, среди которых наиболее важное промышленное значение имеют катионные производные. Диктуемая современной бумажной промышленностью задача увеличения степени катионного замещения крахмалов, связанная с необходимостью повышения доли минеральных наполнителей в составе бумаги и их эффективного удерживания на поверхности целлюлозных волокон, неизбежно сталкивается с проблемой оптимизации СЗ крахмалов с учетом возможного ограничения доступности катионных центров с ростом степени функционализации высокоразветвленных полимеров, к которым относится и амилопектин крахмала.

Диапазон СЗ катионных крахмалов, поведение которых на сегодняшний день хорошо изучено, ограничивается 0.2, что уже не обеспечивает современных про-

мышленных потребностей, а особенности поведения высококатионных крахмалов, представляющих большой практический интерес, ранее не исследовались. С учетом прикладных задач были изучены коллоидные свойства серии высокозамещенных производных крахмала с СЗ 0.25-1.54, их флокулирующая эффективность в дисперсиях каолина (типичного наполнителя для бумажной промышленности), адсорбционное поведение на поверхности целлюлозного волокна, и определены условия достижения требуемых величин удерживания каолина (до 35 массовых %) модифицированными целлюлозными волокнами.

Для крахмалов с высоким содержанием амилопектина (до 78%) было установлено, что линейная зависимость между СЗ, кажущейся плотностью заряда (содержанием ИФГ) и флокулирующей эффективностью катионных крахмалов сохраняется только в диапазоне $СЗ < 0.7$ (рис.15), что отличает поведение катионного амилопектина от линейных синтетических гибкоцепных полиэлектролитов, флокулирующая способность которых, как правило, линейно зависит от СЗ. Вследствие ограниченной конформационной свободы катионных амилопектинов их сорбция на противоположно заряженных поверхностях приводит к более значительному от-

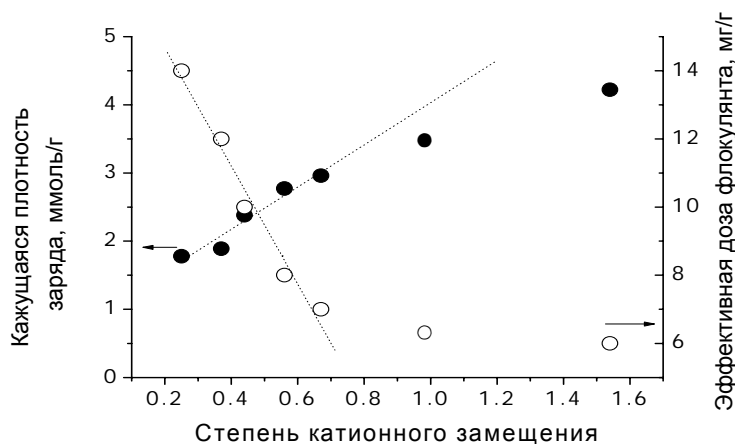


Рис.15. Зависимость кажущейся плотности заряда (содержания ИФГ, определяемого коллоидным титрованием) и минимальной эффективной флокулирующей дозы в суспензиях каолина от СЗ картофельных катионных крахмалов с содержанием амилопектина 78%

клонению от стехиометрических отношений при нейтрализации заряда поверхностных функциональных групп при достижении предельных величин сорбции, чем это характерно для гибкоцепных полиэлектролитов с аналогичной плотностью катионного заряда, а также для катионных крахмалов с высоким содержанием линейного полисахарида — амилозы (рис.16).

Сравнительный анализ данных по адсорбции высокозамещенных крахмалов и их флокулирующей эффективности показал, что дестабилизация суспензий каолина наблюдается при соотношении полимера к субстрату, составляющему 25-30% от значения предельной сорбции. Таким образом, флокуляция происходит задолго до нейтрализации отрицательного заряда поверхности адсорбированными макромоле-

кулами поликатиона, что хорошо согласуется с резким возрастанием эффективности разделения фаз в коллоидных системах с локальными областями разноименных зарядов (мозаичным распределением зарядов)⁹. С увеличением доли линейной амилозы в катионном крахмале снижаются величины предельной сорбции и сужается эффективный концентрационный диапазон флокуляции, что приближает поведение таких крахмалов к поведению линейных синтетических поликатионов.

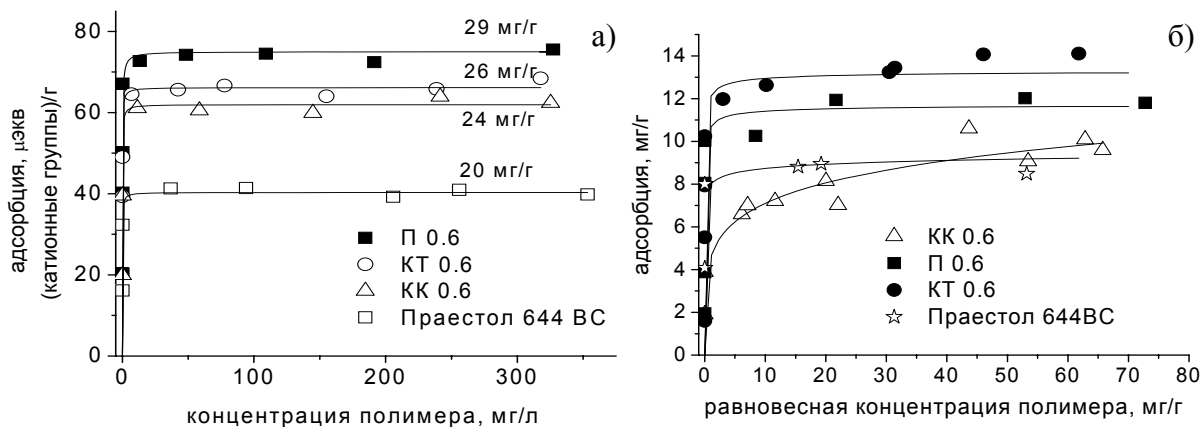


Рис.16. Адсорбция катионных крахмалов на поверхности каолина - (а) и целлюлозного волокна (б), рН 8. Цифровые символы у обозначения крахмалов соответствуют СЗ, содержание амилопектина в кукурузном крахмале (КК 0.6) – 30%, в пшеничном (П 0.6) – 75% и картофельном (КТ 0.6) – 78%

Создание локальных областей избыточного положительного заряда при адсорбции катионного амилопектина на поверхности в результате невозможности принятия конформации, обеспечивающей наиболее эффективный контакт с анионными центрами целлюлозного волокна, позволяет достигать высоких величин удерживания анионного наполнителя при значениях рI поверхности модифицированного волокна <8, т.е. при условии сохранения суммарного анионного заряда поверхности (рис.17). Полученные данные также показывают, что в результате адсорбции катионного крахмала с повышенным содержанием амилозы (КК 0.6) рI поверхности целлюлозного волокна смещается менее эффективно, что подтверждает роль разветвленной структуры амилопектина в формировании локальных областей катионного заряда и обеспечении эффективного разделения фаз при степенях заполнения поверхности <0.3. Анализ данных, приведенных на рис.17, позволяет сделать заключение, что для обеспечения удерживания целлюлозным во-

⁹ Bouyer F. et al. // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – № 17. – P. 5225–5231.

локном до 35 массовых % минеральных наполнителей достаточна СЗ катионных крахмалов 0.6-0.7. С учетом нелинейной зависимости кажущейся плотности заряда и эффективности катионных амилопектинов с $CZ > 0.7$ (рис.15), причина которой лежит в негативном влиянии разветвленной структуры амилопектина на доступность катионных центров, дальнейшее повышение СЗ, вероятно, будет экономически нецелесообразно.

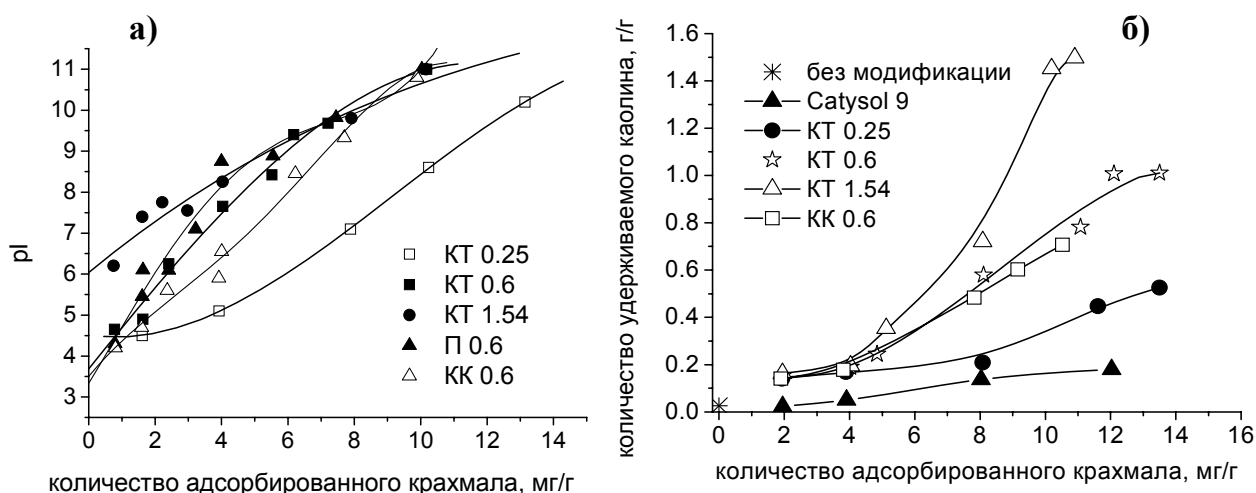


Рис. 17. Зависимость изменения изоэлектрической точки, pI поверхности целлюлозного волокна (а) и предельных величин удерживания наполнителя (б) от количества адсорбированного на поверхности катионного крахмала. Catysol 9 – промышленный крахмал, $CZ \sim 0.05$, приведен для сравнения

Глава 5 «Антимикробные покрытия на основе ионогенных полисахаридов и их полиэлектролитных комплексов». В главе рассматриваются возможности использования ионогенных свойств полисахаридов, их биологической активности и специфических для природных полиэлектролитов конформационных состояний при создании функциональных наноразмерных покрытий биомедицинского назначения, снижающих бактериальную адгезию и предотвращающих формирование микробных биопленок.

В литературном обзоре, предшествующем обсуждению полученных результатов, проведен анализ современных подходов к модифицированию поверхности биомедицинских материалов, в том числе с применением хитозана и его производных, рассмотрены возможные механизмы антимикробного действия хитозана и пути повышения антимикробной активности путем химической модификации нативного полимера.

В работе использовались два альтернативных подхода к получению покрытий, содержащих ионогенные полисахариды – метод ковалентной иммобилизации (на активированной кислородной плазмой поверхности полипропилена и якорных слоях синтетических полимеров, содержащих эпоксидные и ангидридные группы) и формирования мультислойных пленок ПЭК хитозана и каррагинанов. В отличие от традиционного подхода к получению ковалентно привитых покрытий хитозана с применением якорных слоев полиакриловой кислоты, были использованы якорные слои полиглицидилметакрилата (ПГМА) и сополимеров малеинового ангидрида с этиленом (ПЭМА) и стиролом (ПСМА), отличающиеся более высокой реакционной способностью. Ковалентный характер прививания хитозана за счет аминогрупп был подтвержден с применением РФЭС – рис. 18, показавшей, что около 30% аминогрупп хитозана участвуют в реакциях с функциональными группами поверхности (увеличение вклада компоненты В - C-N в спектре высокого разрешения C1s), что, с одной стороны, обеспечивает необходимую стабильность покрытий, а с другой – позволяет сохранить достаточно высокую плотность катионного заряда (ζ -потенциал поверхности +30 мВ при pH 3; pI - 5.5-5.7 ед.).

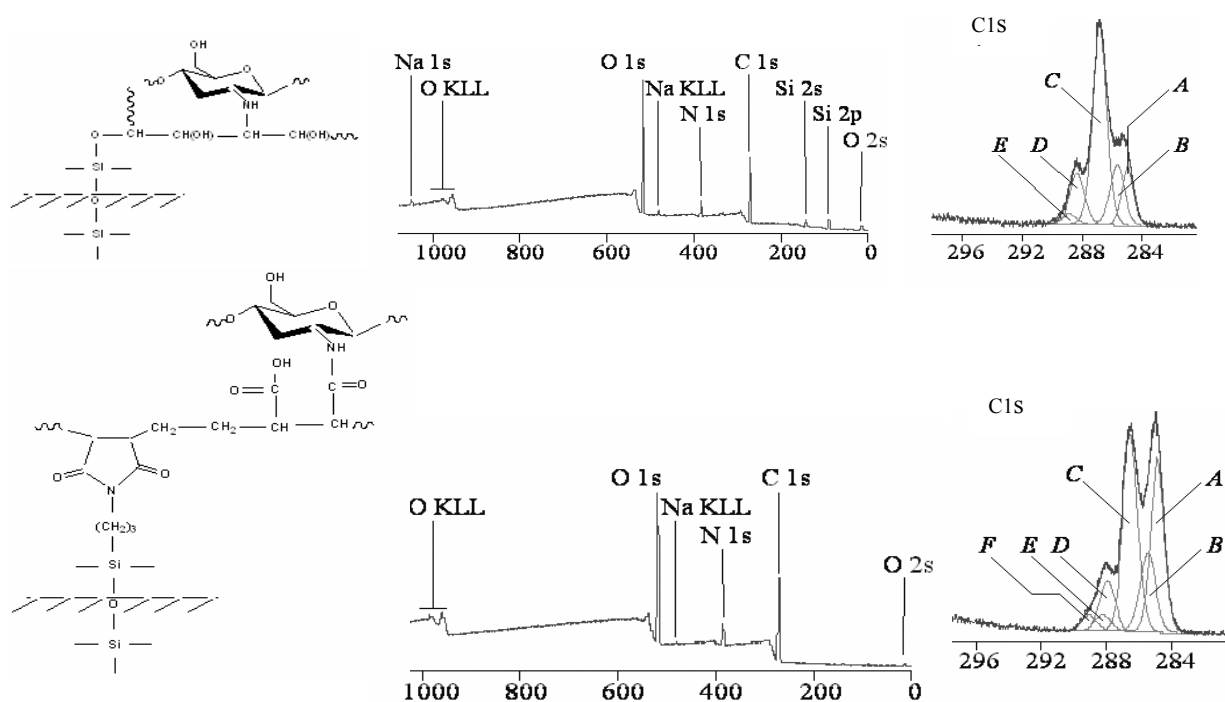


Рис. 18. РФЭС спектры и схема ковалентной иммобилизации хитозана на якорных слоях ПГМА (вверху) и ПЭМА (внизу)

Установлено также, что для обеспечения ковалентного связывания с покрытиями ПЭМА и ПСМА оптимальная величина pH раствора хитозана, используемого при нанесении покрытия, составляет 4.5-5 ед., при этом в случае ПСМА необходим предварительный частичный гидролиз ангидридных групп для обеспечения контактного угла смачивания поверхности с якорным слоем <60 градусов. Характеристики полученных покрытий приведены в таблице 8.

Таблица 8. Характеристики покрытий ковалентно привитого хитозана на якорных слоях ПГМА, ПЭМА и ПСМА*

Система	Толщина, нм	Среднеквадратичная шероховатость, нм
ПЭМА	7.57±1.20	0.54±0.05
ПСМА	7.08±0.66	0.69±0.06
ПГМА	1.05±0.10	0.25±0.04
ПЭМА+СН-НМW	16.35±1.55	1.02±0.06
ПСМА+СН-НМW-Н	13.55±1.49**	0.91±0.07
ПСМА+СН-НМW-С9НМ-5	13.26±1.7**	1.18±0.06

* - контактный угол поверхности слоев ПЭМА и ПСМА составлял 57±2 и 75±3 градусов до гидролиза и, соответственно, 42±2 и 55±3 градусов после частичного гидролиза ангидридных групп

** - хитозан привит после частичного гидролиза ангидридных групп ПСМА

В качестве альтернативного подхода с целью получения более гидрофильных покрытий с контролируемой архитектурой и зарядом поверхности исследовали формирование мультислойных покрытий ПЭК хитозана с несколькими типами каррагинанов. Особенностью системы каррагинан/хитозан является веерообразная фазовая диаграмма устойчивости ПЭК в растворе, свидетельствующая о возможности получения на поверхности мультислойных полиэлектролитных покрытий, стабильных в широком диапазоне ионных сил и pH. Кроме того, уникальные структурные особенности каррагинанов – естественная вариация степени сульфатирования, возможность конформационных переходов при изменении солевого состава системы, выраженные антикоагулирующие свойства, позволяют считать их достаточно перспективными партнерами хитозана для создания биомедицинских покрытий, предотвращающих бактериальную адгезию.

Схема построения мультислойных покрытий хитозан/каррагинан и зависимость толщины бислоя (БС), сформированного парой поликатион-полианион, от pH при адсорбции полиэлектролитов приведена на рис.19. Видно, что увеличение pH при адсорбции хитозана способствует формированию адсорбционного слоя

большей толщины, а снижение рН и увеличение степени прониорования свободных аминогрупп адсорбированного хитозана на стадии адсорбции каррагинана позволяет заметно увеличить инкремент роста толщины пленки по сравнению с мультислоями, полученными при постоянстве значений рН на каждом адсорбционном шаге.

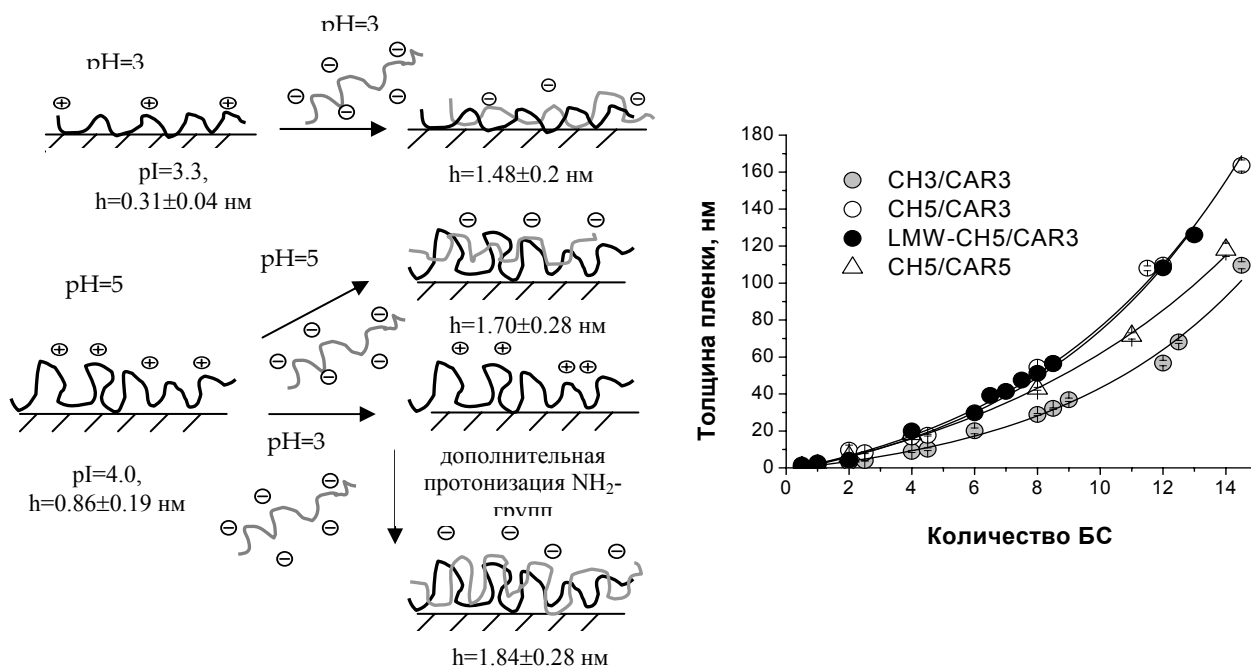


Рис.19. Схема построения и роста мультислойных покрытий хитозан /каррагинан в зависимости от рН. Эллипсометрическая толщина (h) пленок хитозан(CH)/к-каррагинан(CAR) в зависимости от рН (цифровые символы у обозначения полимера) определена для покрытий полученных из растворов 0.15M NaCl

Изменение при формировании мультислойных покрытий хитозан/каррагинан режимов рН, молекулярной массы хитозана, типа каррагинана и солевого состава системы позволило установить, что от условий формирования мультислойных покрытий зависит только инкремент приращения толщины пленки, а экспоненциальный характер роста сохраняется – рис.20. Такое поведение является характерной особенностью жесткоцепных природных полимеров и крайне редко встречается для синтетических полиэлектролитов, как правило, только при высоких значениях ионной силы.

На основании анализа литературных данных и проведенных исследований топографии и среднеквадратичной шероховатости поверхности, независимости инкремента прироста толщины пленки от молекулярного веса хитозана и зависимости

от гелеобразующих свойств в системе хитозан/каррагинан было сделано предположение о значительной роли формирования высоковязкого гелевого слоя на гра-

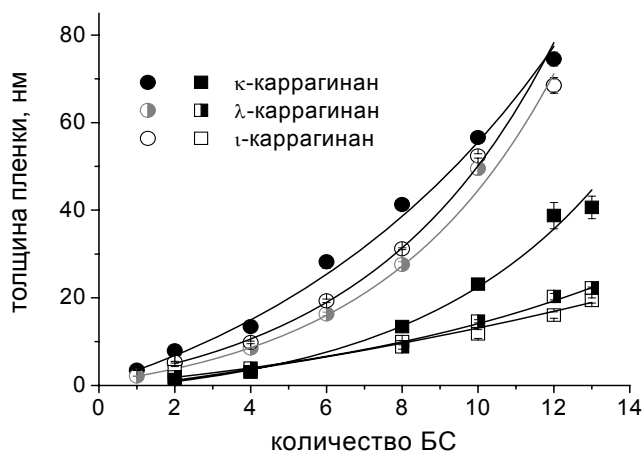


Рис.20. Эллипсометрическая толщина мультислоев хитозана и каррагинанов, сформированных при pH 5 (круглые символы – 0.15M NaCl, квадратные – 0.03M KCl)

нице раздела поверхность/раствор в механизме экспоненциального роста мультислоевых покрытий хитозан/каррагинан. Исследование поверхности мультислоевых покрытий методом АСМ показало резкие отличия от топографии ковалентно привитых покрытий, а также возможность сохранения конформации двойной спирали для к-каррагинана в структуре покрытия (рис.21). Проведенный

полный анализ свойств поверхности мультислоевых покрытий с применением РФЭС, электрокинетических измерений, эллипсометрии (в сухом состоянии и «*in situ*» в фосфатном солевом буфере) был в дальнейшем использован при установлении корреляции между физико-химическими свойствами поверхности, определяемыми ионогенными свойствами полисахаридов, особенностями структуры сформированных покрытий и их антиадгезивными характеристиками.

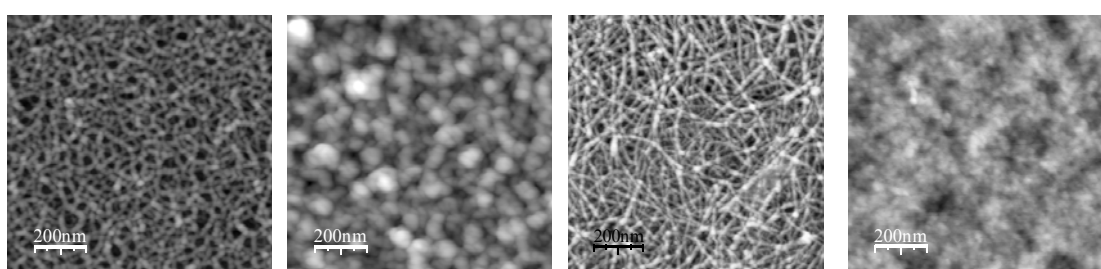


Рис.21. Топография поверхности, слева направо: мультислои хитозан/к-каррагинан (pH 3, NaCl 0.15 M) – 2БС, 8 БС; хитозан/к-каррагинан (pH 5, KCl 0.03M); ковалентно привитые покрытия ПЭМА + хитозан СН-НМВ-Н

Мониторинг адгезии бактерий на полученных покрытиях проводили в проточной ячейке с каналом между двумя параллельными пластинами исследуемого материала при циркуляции суспензии бактерий *E. faecalis* с концентрацией $3 \cdot 10^8$ шт/мл в фосфатном солевом буфере pH 7.4. В результате проведенных иссле-

дований было показано, что оба типа покрытий позволяют значительно снизить бактериальную адгезию, при этом мультислойные покрытия обеспечивают снижение адгезии в 50-100 раз, а менее гидратированные ковалентно привитые покрытия - в 10-20 (таблица 9).

Таблица 9. Адгезия (j_0 – скорость начальной адгезии бактерий, N_{1h} – количество бактерий, закрепившихся на поверхности через 1 ч) и жизнеспособность бактерий *E. faecalis* (фосфатный солевой буфер, pH 7.4, 0,15 М NaCl). Для мультислоев цифровые символы у аббревиатур полимеров соответствуют значениям pH при формировании покрытий

Тип покрытия	<i>E. faecalis</i> BS385			<i>E. faecalis</i> BS11297		
	j_0 ¹ /см ² с	N_{1h} 10 ⁶ /см ²	Жизнеспособность, %	J_0 ¹ /см ² с	N_{1h} 10 ⁶ /см ²	Жизнеспособность, %
Мультислои (14 БС)						
CH3/κ-CAR3	36 ± 21^a	$0.06 \pm 0,03^a$	88 ± 5	45 ± 10^a	$0.12 \pm 0,04^a$	79 ± 13
	17 ± 1^a	$0.04 \pm 0,02^a$	92 ± 8	26 ± 4^a	$0.08 \pm 0,04^a$	92 ± 3
CH5/κ-CAR3	115 ± 67^a	$0.11 \pm 0,09^a$	89 ± 4	63 ± 33^a	$0.13 \pm 0,06^a$	85 ± 8
	56 ± 35^a	$0.07 \pm 0,03^a$	86 ± 10	25 ± 7^a	$0.07 \pm 0,03^a$	96 ± 2
CH5/λ-CAR3	152 ± 64^a	$0.20 \pm 0,08^a$	88 ± 3			
	25 ± 8^a	$0.10 \pm 0,03^a$	85 ± 6			
Среднее по типу	66 ± 54^b	$0.09 \pm 0,05^b$	87 ± 7	40 ± 23^b	$0.10 \pm 0,04^b$	88 ± 10
Ковалентно привитые покрытия хитозана						
ПЭМА-CH, pH 3	149 ± 75^a	$0.31 \pm 0,43^a$	73 ± 9^a	296 ± 133^a	$0.15 \pm 0,03^a$	78 ± 15
ПЭМА-CH, pH 5	183 ± 109^a	$0.30 \pm 0,03^a$	36 ± 22^a	301 ± 137^a	$0.22 \pm 0,07^a$	76 ± 3^a
Среднее по типу	163 ± 84	$0.31 \pm 0,31$	54 ± 25	298 ± 121	$0.19 \pm 0,06$	77 ± 11
Субстрат (контроль)						
	1260 ± 333	$3,57 \pm 0,12$	93 ± 5	1018 ± 336	$0,93 \pm 0,38$	97 ± 2

Значимые различия с субстратом ^a и ковалентно привитыми покрытиями ^b (p < 0.01).

Для мультислоев верхний слой покрытия: в числителе – хитозан, в знаменателе – каррагинан.

Как видно из таблицы 9, на поверхности мультислоев хитозан/каррагинан с отрицательным электрокинетическим потенциалом (верхний слой – каррагинан) – рис.22 в среднем адгезия грамположительных бактерий *E. faecalis* (ζ-потенциал - 30-35 мВ) несколько ниже, но, с учетом статистического анализа, значимые отличия наблюдаются только при изменении способа получения покрытий. При использовании стратегий ковалентной иммобилизации вследствие межмолекулярной

сшивки получают слабо набухающие покрытия (рис.23), тогда как формирование сетчатых гидрофильных структур ПЭК катионных и анионных полисахаридов позволяет значительно повысить эффективность покрытий для предотвращения бактериальной адгезии.

На основании проведенных исследований свойств покрытий было установлено, что антиадгезивные характеристики мультислойных покрытий не уступают

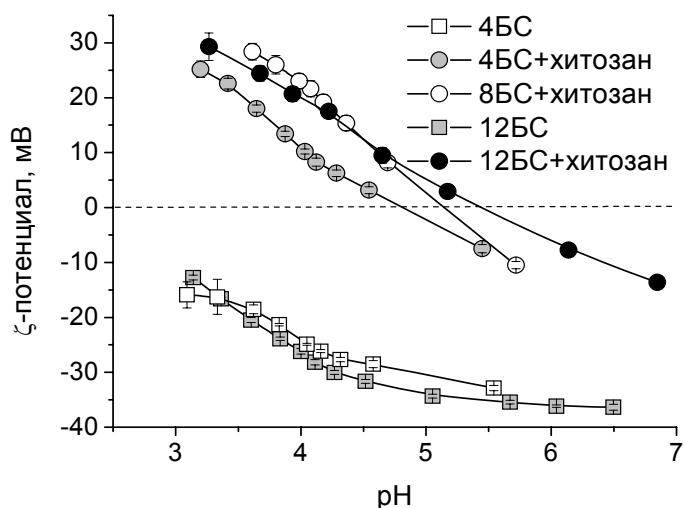


Рис.22. Электрокинетические характеристики мультислойных хитозан/κ-каррагинан (CH5/CAR3) в зависимости от количества адсорбированных БС

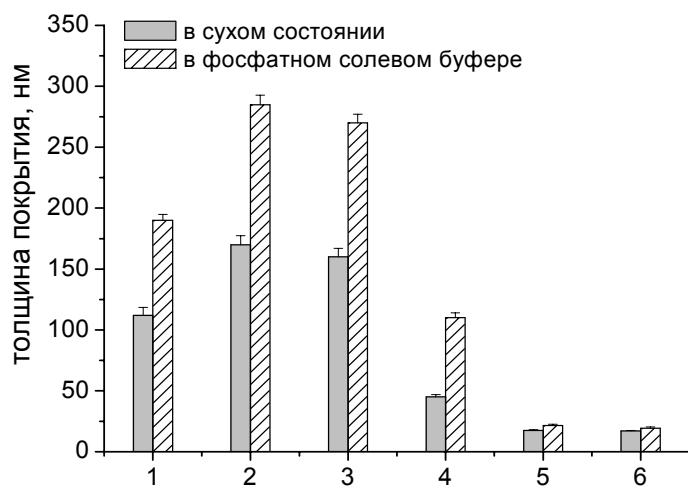


Рис.23. Набухаемость покрытий в фосфатном солевом буфере (рН 7.4, 0.15М NaCl): 1-CH3/κ-CAR3; 2-CH5/κ-CAR3; 3-CH5/λ-CAR3; 4-CH5/κ-CAR3 (из 0.03М KCl); 5-ПЭМА+CH рН 3; 6 - ПЭМА+CH рН 5

характеристикам поверхностей с привитыми гидрофильными полимерными щетками, но при этом, в отличие от поверхностей с привитыми полимерными биоцидами, не обеспечивают антимикробной активности в контактном режиме - «contact killing», т.е. при непосредственном контакте бактерия-поверхность. В отношении исследованных штаммов бактерий был обнаружен лишь мягкий антимикробный эффект на ковалентно привитых слоях хитозана (таблица 9). Возможной причиной низкой активности хитозана в физиологических условиях является депротонирование аминогруппы, что определяет активное использование модификации ионогенных свойств нативного хитозана с введением фрагментов, обеспечивающих сохранение катионной функции при рН>7.

С целью повышения антимикробных свойств нативного хитозана и использования полученных производных для модификации поверхности были синтезированы три серии производных – кватернизованные хитозаны (CH-Q40 и CH-Q120), гидрофобно замещенные (при мольных отношениях NH₂/C9 аль-

дегид 1:0.05 до 1:0.25) и гидрофобно замещенные кватернизованные производные хитозана. Несмотря на то, что в тестах по изменению размера зоны ингибирования было установлено, что кватернизованные гидрофобно модифицированные хитозаны обладают более высокой антимикробной активностью по сравнению с нативным хитозаном, существенных изменений жизнеспособности бактерий на поверхностях, модифицированных с их применением зарегистрировано не было – таблица 10. Антимикробная активность производных хитозана была заметно выше только по отношению к бактериям, находящимся в логарифмической фазе роста, более восприимчивых к внешним воздействиям различного рода.

Вместе с тем, в результате повышения катионного заряда и гидрофобности поверхностей с ковалентно привитыми покрытиями и мультислоями с верхним слоем производных хитозана был отмечен значительный рост адгезии бактерий, что согласуется с представлениями о синергетическом влиянии гидрофобных и катионных заместителей в структуре хитозана на аффинность хитозана к поверхности бактериальных мембран, определяющей его антимикробную активность в свободном состоянии.

Таблица 10. Адгезия и жизнестойкость *E. faecalis* BS385 на поверхности покрытий, содержащих кватернизованные и кватернизованные гидрофобно модифицированные производные хитозана (для мультислоев цифровые символы у аббревиатур полимеров соответствуют значениям рН при формировании покрытий)

Покрытие	$j_0, 1/\text{см}^2\text{с}$	$N_{1h}, 10^6/\text{см}^2$	Жизнестойкость, %
Ковалентно привитые покрытия			
ПЭМА-СН-Q40	556±180	1.4±0.5	94±3
ПСМА-СН-Q120	1454±295	4.2±0.5	93±4
ПСМА-СН-С9НМ05Q	1682±320	4.3±0.6	98±1
ПСМА-СН-С9НМ25Q	2218±332	3.9±0.8	98±1
Мультислой с к-каррагинаном (14 БС)			
СН-С9НМ05Q5/CAR3 (стационарная фаза)	<u>624±128</u>	<u>1.7±0.3</u>	<u>84±2</u>
	40±6	0.11±0.07	86±1
СН-С9НМ05Q5/CAR3 (логарифмическая фаза)	<u>469±201</u>	<u>1.4±0.4</u>	<u>51±6</u>
	35±7	0.15±0.05	92±3
Субстрат	1342±418	5.6±0.5	98±1

В литературе данные по антиадгезивным свойствам покрытий, содержащих хитозан и его производные, до настоящего времени отсутствовали; в большинстве

работ оценивались только антимикробные свойства материалов. Кроме того, не учитывалась стабильность покрытий, что не позволяло связать антимикробные свойства материала со свойствами поверхности и не исключало антимикробного эффекта за счет диффузии хитозана из покрытия. Полученные данные о различной антимикробной активности свободного и жестко закрепленного на поверхности полимера показывают, что тестирование антимикробных свойств производных хитозана, потенциально применимых для модификации поверхности, должно проводиться в проточных системах с циркуляцией суспензий бактерий. Такой метод наиболее близко имитирует применение биоматериалов в реальных условиях и позволяет оценить эффективность покрытий как для предотвращения адгезии бактерий на поверхности, так и снижения жизнеспособности бактерий, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью (“contact killing”).

ВЫВОДЫ

1. Предложена обобщенная непрерывная модель анализа ионных равновесий, в основе которой лежит использование рК-спектроскопии для описания кислотно-основных и $p\beta_{ML}$ -спектроскопии для описания комплексообразующих свойств полиэлектролитов и поверхностных функциональных групп. Впервые в рамках непрерывной модели продемонстрирована возможность расчета спектров констант комплексообразования с учетом кислотно-основных свойств лиганда применительно к экспериментальным данным, содержащим случайные ошибки.
2. Впервые показано, что совместная обработка данных, полученных в ходе комплексометрического титрования с двумя индикаторными электродами (рН- и ИСЭ), с применением метода $p\beta_{ML}$ -спектроскопии позволяет рассчитывать константы нестойкости комплексов с $p\beta_{ML}$ до 13 ед., что на 5-6 порядков превышает возможности потенциометрического титрования с коммерчески доступными ИСЭ, предел обнаружения которых не превышает 10^{-7} М. Определены границы применения методов рК- и $p\beta_{ML}$ -спектроскопии для обработки результатов потенциометрического кислотно-основного и комплексометрического титрования. Установлено, что методы рК-спектроскопии и $p\beta_{ML}$ -спектроскопии позволяют разделять компоненты сложных систем со средними константами равновесий, отличающимися на $0.75 \log$ ед.

3. С применением обобщенной модели ионных равновесий впервые рассчитаны рК-спектры N-(2-карбоксиэтил) хитозанов (КЭХ), спектры условных констант нестойкости комплексов КЭХ с ионами Cu^{2+} ($\text{p}\beta_{\text{ML}}$ -спектры). Доказано, что структурная гетерогенность (сложный мономерный состав) оказывает значительное влияние на характер рК- и $\text{p}\beta_{\text{ML}}$ -спектров, а учет асимметричности функций распределения обеспечивает более точное предсказание изоэлектрических точек полиамфолитов по сравнению с расчетами на основе дискретных констант ионизации. Показано, что с использованием предложенной непрерывной модели ионных равновесий возможен расчет 3D диаграмм вкладов высокоаффинных и низкоаффинных центров в связывание ионов металлов в пространстве рН/рМ и установление корреляции между СЗ и комплексообразующими свойствами полиэлектролитов, что позволяет использовать предложенную модель при оптимизации СЗ при синтезе производных, применяемых в качестве флокулянтов и хелатирующих флокулянтов.
4. Впервые проведены сравнительные исследования ионогенных свойств серии гуминовых веществ (ГВ) методами коллоидного титрования и потенциометрического титрования с применением рК-спектроскопии. Установлена корреляция между протолитическими и коллоидными свойствами ГВ, стехиометрией образования полиэлектролитных комплексов с катионными флокулянтами и эффективностью удаления ГВ в процессах водоподготовки. Показано, что применение хитозана и флокулирующих композиций хитозан-неорганический коагулянт обеспечивают повышение эффективности очистки вод по сравнению с традиционными флокулирующими композициями на основе сополимеров акриламида.
5. Впервые показано, что механизм флокуляции эмульсий и латексов хитозаном и его амфифильными производными зависит от плотности заряда поверхности. Доказано, что в присутствии ПАВ гидрофобная модификация хитозана позволяет повысить эффективность извлечения гидрофобных коллоидов с низким зарядом поверхности, сохраняющих стабильность в присутствии катионных флокулянтов. Впервые установлено, что использование хитозана, его амфифильных производных и флокулирующих композиций на их основе позволяет снизить содержание нефтепродуктов в водах, очищенных методом флокуляции, в 2-3 раза по отношению к параметрам, достигаемым с применением товарных катионных флокулянтов.

6. Впервые исследовано влияние степени катионного замещения и разветвленной структуры амилопектина на флокулирующие и связующие свойства, а также адсорбционное поведение на поверхности целлюлозного волокна высококатионных крахмалов со степенью замещения 0.25 – 1.54. На основании нелинейной зависимости кажущейся плотности заряда от $CЗ$ для крахмалов с $CЗ > 0.7$ и установленных величин поверхностного содержания катионных крахмалов, обеспечивающих удержание наполнителя (до 35 массовых %) на модифицированном целлюлозном волокне, показано, что оптимальная степень катионного замещения крахмала может быть ограничена 0.6-0.7.
7. Предложены методы получения стабильных ковалентно привитых покрытий хитозана на активированном плазмой полипропилене и якорных слоях сополимеров малеинового ангидрида и полиглицидилметакрилата. С применением метода РФЭС, электрокинетического анализа поверхности и эллипсометрии доказан ковалентный характер связывания хитозана с поверхностью с вовлечением 30-40% аминогрупп хитозана.
8. Исследован механизм формирования полиэлектролитных мультислойных покрытий хитозан/каррагинан. Впервые показано, что независимо от типа каррагинана и солевого фона наблюдается экспоненциальный характер роста мультислоев, при этом инкремент увеличения толщины пленки в процессе формирования контролируется рН, ионной силой и солевым составом растворов, а также конформацией каррагинана.
9. Впервые в режиме контактной адгезии исследованы антимикробные свойства хитозан-содержащих покрытий. Установлено, что мультислои хитозан/каррагинан обеспечивают снижение адгезии бактерий 50-100 раз, а менее гидратированные ковалентно привитые покрытия – в 10-20 по отношению к контролю. Показано, что снижение жизнестойкости бактерий на поверхности, модифицированной с применением кватернизованных амфифильных хитозанов, зависит от фазы развития бактерий.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Братская С.Ю. Полислоиные и ковалентно привитые функциональные покрытия на основе полисахаридов для предотвращения бактериальной адгезии // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 2. – С.84 – 92.
2. Bratskaya S., Pestov A., Yatluk Yu., Avramenko V. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl)chitosans // Colloids Surf. A. – 2009. – Vol. 339. – № 1–3. – P. 140–144.
3. Bratskaya S., Golikov A., Lutsenko T., Nesterova O., Dudarchik V. Charge characteristics of humic and fulvic acids: Comparative analysis by colloid titration and potentiometric titration with continuous pK-distribution function model // Chemosphere. – 2008. – Vol.73. – № 4. – P. 557–563.
4. Davydova V. N., Bratskaya S. Yu., Gorbach V. I., Solov'eva T. F., Kaca W., Yermak I.M. Comparative study of electrokinetic potentials and binding affinity of lipopolysaccharides-chitosan complexes // Biophys. Chem. – 2008. – Vol. 136. – № 1. – P. 1–6.
5. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Марковцева Т.Г., Рябушкин А.Н., Harjula R. Наноразмерные латексы, содержащие полиакриловую кислоту, и их роль в переносе и фиксации радионуклидов на объектах атомной энергетики // Вопросы радиационной безопасности. – 2008. – № 4. – С. 23–30.
6. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Царев С.А., Сергиенко В.И. Коллоидно–устойчивые наноразмерные селективные сорбенты для дезактивации сыпучих материалов // Докл. Акад. наук. – 2008. – Т. 422. – № 5. – С. 625–628.
7. Братская С.Ю., Schwarz S., Liebert T., Heinze T. Флокулирующие и связующие свойства высокозамещенных катионных крахмалов // Ж. прикл. химии. – 2008. – Т. 81. – № 5. – С. 824–829.
8. Bratskaya S., Marinin D., Simon F., Synytska A., Zschoche S., Busscher H.J., Jager D., van der Mei H.C. Adhesion and viability of two enterococcal strains on covalently grafted chitosan and chitosan/κ-carrageenan multilayers // Biomacromolecules. – 2007. – Vol. 8. - № 9. – P. 2960–2968.
9. Bratskaya S., Schwarz S., Jaeger W., Petzold G., Bratskaya S., Heinze T., Liebert T., Krentz O., Kulicke W.-M., Paulke B.-R. Solid/fluid-separation with synthetic

- and natural polymers // *Chemie Ingenieur Technik*. – 2006. – V. 78. – P. 1093–1099.
10. Братская С.Ю., Червонецкий Д.В., Авраменко В.А., Юдаков А.А., Южкам А.А., Сергиенко В.И. Полисахариды в процессах водоподготовки и переработки сточных вод различного состава // *Вестник ДВО РАН*. – 2006. – № 5. – С. 47–56.
 11. Bratskaya S., Schwarz S., Petzold G., Liebert T., Heinze T. Cationic starches of high degree of functionalization: 12. Modification of cellulose fibers toward high filler technology in papermaking // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45. – № 22. – P. 7374-7379.
 12. Bratskaya S., Avramenko V., Schwarz S., Philippova I. Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives // *Colloid Surface A*. – 2006. – Vol. 275. – № 1–3. – P. 168–176.
 13. Krentz D.O., Lohmann C., Schwarz S., Bratskaya S., Liebert T., Laube J., Heinze T., Kulicke W.-M. Properties and flocculation efficiency of highly cationized starch derivatives // *Starch*. – 2006. – Vol. 58. – № 3–4. – P. 161–169.
 14. Bratskaya S., Schwarz S., Laube J., Liebert T., Heinze T., Krentz O., Lohmann C., Kulicke W.-M. Effect of polyelectrolyte structural features on flocculation behavior: Cationic polysaccharides vs. synthetic polycations // *Macromol. Mater. Eng.* – 2005. – Vol. 290. – № 8. – P. 778–785.
 15. Bratskaya S., Schwarz S., Liebert T., Heinze T. Starch derivatives of high degree of functionalization 10. Flocculation of kaolin dispersions // *Colloid Surface A*. – 2005. – Vol. 254. – № 1–3. – P. 75-80.
 16. Bratskaya S, Marinin D, Nitschke M, Pleul D, Schwarz S, Simon F. Polypropylene surface functionalization with chitosan // *J. Adhesion Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 18. – № 10. – P. 1173–1186.
 17. Bratskaya S., Schwarz S., Chervonetsky D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate // *Water Res.* – 2004. – Vol. 38. – № 12. – P. 2955–2961.
 18. Зонова Е.Б., Братская С.Ю., Артемьянов А.П., Моргун Н.П., Хабалов В.В., Кондриков Н.Б. Сравнительное исследование природы поверхности химически и электрохимически модифицированного углеродного волокна // *Известия ВУЗов. Химия хим. технол.* – 2004. – Т. 47. – № 2. – С. 7–11.

19. Шевелева И.В., Авраменко В.А., Братская С.Ю. Влияние кислотности среды и поляризации поверхности на адсорбцию альбумина углеродными волокнами // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 2002. – № 6. – Р. 925–927.
20. Братская С.Ю., Авраменко В.А., Суховерхов С.В., Шварц С. Флокуляция гуминовых веществ и их производных хитозаном // Коллоид. ж. – 2002. – Т. 64. – № 6. – С. 756–761.
21. Shamov M.V., Bratskaya S.Yu., Avramenko V.A. Interaction of carboxylic acids with chitosan: Effect of pK and hydrocarbon chain length // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – Vol. 249. – № 2. – Р. 316–321.
22. Братская С.Ю., Авраменко В.А. Сорбция анионных полисахаридов и бычьего сывороточного альбумина на макропористых стеклах // Коллоид. ж. – 2001. – Т. 63. – № 2. – С. 156–160.
23. Братская С.Ю., Голиков А.П. Использование метода функций плотности при интерпретации результатов потенциометрического титрования смесей слабых кислот и оснований // Ж. анал. химии. – 1998. – Т. 53. – № 3. – С. 265–271.

Патенты

1. Патент РФ № 2253625 – Способ очистки воды и комплексный флокулянт для осуществления способа / Червонецкий Д.В., Братская С.Ю., Авраменко В.А., Сергиенко В.И. – Оpubл. 10.06.2005, БИ № 16.
2. Патент РФ № 2288771 – Способ разрушения стабилизированных эмульсий / Авраменко В.А., Братская С.Ю., Сергиенко В.И., Филиппова И.А., Юдаков А.А. – Оpubл. 10.12.2006, БИ № 34.
3. Патент РФ № 2279405 – Способ очистки вод от нефтепродуктов / Авраменко В.А., Братская С.Ю., Железнов В.В., Сергиенко В.И., Филиппова И.А., Юдаков А.А., Южкам А.А. – Оpubл. 10.07.2006, БИ № 19.

Основные публикации в сборниках материалов конференций

1. Bratskaya S.Yu., Golikov A.P., Pestov A.V., Voit A.V., Yatluk Yu.G., Avramenko V.A. A generalized model of protolytic, complexing, and colloidal properties of polyelectrolytes. Case study: N-(2-carboxyethyl)chitosans // Proceedings of the 9th International Conference of the European Chitin Society. – Venice, Italy, May 23–26, 2009 (5 стр.).

2. Bratskaya S.Yu., Marinin D.V., Simon F., Zschoche S., van der Mei H.C., Busscher H.J. Multilayers and covalently grafted coatings based on chitosan and its derivatives for prevention of bacteria adhesion // Proceedings of the 9th International Conference of the European Chitin Society. – Venice, Italy, May 23–26, 2009 (6 стр.).
3. Авраменко В.А, Братская С.Ю., Егорин А.М., Царев С.А., Сергиенко В.И. Коллоидно-устойчивые селективные сорбенты для дезактивации сыпучих материалов // Сб. мат-лов Международного симпозиума по сорбции и экстракции. – Владивосток, 29 сентября–3 октября 2008 г. – С. 229–233.
4. Братская С.Ю., Маринин Д.В., Simon F., Zschoche S. Ковалентная иммобилизация хитозана на поверхностях с якорными слоями синтетических полимеров, содержащих эпоксидные и ангидридные функциональные группы // Мат-лы 9-й Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». – Ставрополь, 13–17 октября 2008 г. – С. 14–17.
5. Братская С.Ю., Пестов А.В., Голиков А.П., Ятлук Ю.Г., Авраменко В.А. Кислотно-основные и коллоидные свойства (N-(2-карбоксиитил)хитозанов // Мат-лы 9-й Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». – Ставрополь, 13–17 октября 2008 г. – С. 49–52.
6. Bratskaya S., Golikov A., Marinin D., Avramenko V. Calculation of complex formation constants spectra for functional polymers: Joint processing of acid-base and ISE titration data // Proceedings of 10th Pacific Polymer Conference. – Kobe, Japan, December 4–9, 2007. – CD-ROM paper.
7. Bratskaya S., Marinin D., Simon F., Synytska A., Busscher H.J., Jager D., van der Mei H.C. Adhesion and viability of two enterococcal strains on chitosan/κ-carrageenan multilayers // Proceedings of 8th International Conference of the European Chitin Society. – Antalya, Turkey, September 8–11, 2007. – P. 159.
8. Bratskaya S., Marinin D., Nitschke M., Pleul D., Simon F., Zschoche S. Chitosan-based coatings on hydrophilic and hydrophobic surfaces // Advances in Chitin Science and Technology: Proceedings of the 7th Asia-Pacific Chitin and Chitosan Symposium. – Bexco, Busan, Korea, April 23–26, 2006. – P. 349–351.
9. Bratskaya S., Chervonetsky D., Yukhkam A., Yudakov A., Avramenko V. Large-scale introduction of chitosan-based flocculation compositions // Advances in Chi-

- tin Science and Technology: Proceedings of the 7th Asia-Pacific Chitin and Chitosan Symposium. – Bexco, Busan, Korea, April 23–26, 2006. – P. 425–427.
10. Bratskaya S., Avramenko V., Schwarz S., Philippova I. Chitosan and its amphiphilic derivatives in breaking of oil-in-water emulsions // Proceedings of 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society. – Utrecht, the Netherlands, July 2–6, 2005. – P. 169.
 11. Golikov A., Bratskaya S., Lutzenko T., Soukhoverkhov S. Regularization method in pK-spectroscopy: Application to humic substances // Proceedings of 6th Liquid Matter Conference of the European Physical Society. – Utrecht, the Netherlands, July 2–6, 2005. – P. 131.
 12. Bratskaya S., Schwarz S., Laube J., Liebert T., Heinze T., Krentz O., Lohmann C., Kulicke W.-M. Highly substituted cationic starches: Flocculation and dewatering properties // Proceedings of the 19th Conference of the European Colloid and Interface Society. – Geilo, Norway, September 18–23, 2005. – P. 132.
 13. Bratskaya S., Schwarz S., Laube J., Liebert T., Heinze T., Krentz O., Lohmann C., Kulicke W.-M. Effect of structural features on cationic starch flocculation behavior // Proceedings of European Polymer Congress. – Moscow, June 27–July 1, 2005. – P. 78.
 14. Братская С.Ю., Голиков А.П., Луценко Т.Н. Метод рК-спектроскопии в исследовании кислотно-основных свойств гуминовых веществ // Мат-лы VIII Докучаевских молодежных чтений «Органическое вещество почв наземных экосистем. – Санкт-Петербург, 1–3 марта 2005 г. – С.176–177.
 15. Bratskaya S., Schwarz S., Avramenko V.A. The interaction of humic acids with chitosan // Proceedings of Jahrestagung of Water Chemical Society. – Stade, Germany, 26–28 May, 2003. – P. 465–467.
 16. Bratskaya S., Avramenko V.A., Schwarz S. Chitosan in water treatment // Proceedings of the Conference on Water Resources and Environment Research. – Dresden, Germany, July 22–26, 2002. – Vol. 3. – P. 145–147.
 17. Bratskaya S., Shamov M.V., Avramenko V.A., Chervonetsky D.V. Colloid-chemical properties of chitosan // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2001. – V. 132. – P. 221–224.