

## Процессы направленного синтеза и модификации полимеров Processes of the directed synthesis and modification of polymers

*Н.А. ЛАВРОВ*

*N.A. LAVROV*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

lna@lti-gti.ru

Обобщены результаты работ кафедры химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) по изучению процессов полимеризации и сополимеризации мономеров в присутствии высокоэффективных иницирующих систем, по разработке процессов направленного синтеза и модификации полимеров с целью создания новых полимерных материалов медико-биологического назначения.

*Ключевые слова:* Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химической технологии пластмасс, научные школы, медицинские полимеры, полимеры N-винилсукцинимиды, полимеры N-виниламидоэтановой кислоты, применение медицинских полимеров, кинетика полимеризации и сополимеризации, композиционная однородность сополимеров, регулирование реакционной способности мономеров, полимеризация в присутствии хелатных комплексов металлов переменной валентности.

The results of work of the Department of Chemical Technology of Plastics of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University) on the study of polymerization and copolymerization of monomers in the presence of highly efficient initiating systems, on the development of processes of the directed synthesis and modification of polymers to create new polymeric materials for medical and biological purposes are summarized.

*Keywords:* St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Department of Chemical Technology of Plastics, scientific schools, medical polymers, N-vinylsuccinimide polymers, N-vinyl amide hydrosuccinic acid polymers, use of medical polymers, polymerization and copolymerization kinetics, compositional homogeneity of copolymers, reactivity control monomers, polymerization in the presence of chelated metal complexes of variable valence.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-3-7

В 1929 году в Ленинграде была создана первая в СССР и первая в мире кафедра химической технологии пластмасс. В 2019 году старейшей научной полимерной школе в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) исполнилось 90 лет.

С момента создания кафедра занималась не только подготовкой инженерных кадров, но и активно проводила научные исследования как фундаментального, так и прикладного характера. В журнале «Пластические массы» уже были опубликованы статьи о кафедре [1–3], но в этих материалах содержалась информация в основном об истории кафедры, преподавателях, организации учебного процесса, направлениях подготовки. В данной статье изложены основные направления выполняемых на кафедре фундаментальных научных исследований.

### *Формирование тематики и направленности научной деятельности кафедры*

Основатель научной школы, первый заведующий кафедрой, выдающийся русский ученый, член-корреспондент АН СССР, профессор Сергей Николаевич Ушаков (1893–1964 гг.) являлся научным руководителем и инициатором многих исследований, выполнявшихся на кафедре в первые десятилетия ее существования. Главными в его научной деятельности стали работы в области синтеза, полимеризации и сополимеризации виниловых соединений. В частности, Сергеем Николаевичем с сотрудниками изучены процессы сополимеризации различных сложных виниловых эфиров с ненасыщенными кислотами, а также различных акрилатов со сложными виниловыми эфирами, аллилацеталами, замещенными стиrolами; предложены новые методы расчета констант сополимеризации; установлена возможность одновременного протекания процессов сополимеризации двух мономеров по радикальному и ионному механизму. Изучались реакции в цепях полученных

полимерных продуктов, в основном поливинилового спирта, его производных и многочисленных сополимеров. В результате был заложен фундамент для продолжения исследований, во многом определивший тематику НИР кафедры как на ближайшие, так и на последующие годы.

С.Н. Ушаков известен как автор фундаментальной двухтомной монографии по синтезу поливинилового спирта и его производных [4]. Изложенные в монографии результаты научных исследований до сих пор актуальны и представляют значительный интерес. Многие исследователи, приступая к получению производных поливинилацетата, выбирая методику проведения эксперимента, анализируя результаты исследований, используют материалы, опубликованные в этой монографии.

В середине XX века сформировалась новая область полимерной науки – химия биомедицинских полимеров, одним из направлений которой является синтез полимерных лекарственных веществ. Основные научные положения нового перспективного направления были сформулированы в конце 50-х – начале 60-х годов XX века Сергеем Николаевичем Ушаковым [5].

С.Н. Ушаков исходил из способности биологически активных веществ (БАВ) сохранять фармакологическую активность при их химическом сочетании с водорастворимыми полимерами. При этом открывались возможности получения качественно новых, более эффективных лекарств, обладающих пролонгированным действием при более низкой токсичности. Для реализации этой идеи необходимо было выбрать нетоксичный полимер-носитель, содержащий реакционноспособные группы, которые могут образовывать связи с лекарственным веществом. В связи с этим стали развиваться работы по поиску и синтезу новых функциональных гидрофильных мономеров, разработке способов получения полимеров, исследованию реакционной способности мономеров в

реакциях полимеризации и сополимеризации, реакционной способности функциональных групп в зависимости от химического строения и конформации макромолекул.

Сергей Николаевич Ушаков одновременно руководил несколькими научными коллективами (кафедра химической технологии пластмасс, Институт высокомолекулярных соединений АН СССР), поэтому научные исследования в области создания медицинских полимеров развивались как в академическом институте, так и в вузе.

В 60-е годы XX века на кафедре сформировались два основных направления фундаментальных НИР. Первое было связано с развитием исследований в области получения полимеров медико-биологического назначения и лекарственных препаратов пролонгированного действия с использованием полимеров-носителей БАВ, второе – с изучением процессов полимеризации и сополимеризации мономеров в присутствии высокоэффективных иницирующих систем, в основном на основе хелатных комплексов металлов переменной валентности.

По данной тематике работали сотрудники проблемной лаборатории кафедры, которая существовала до начала 90-х годов XX века, также выполнялись диссертационные и дипломные работы. По мере выполнения исследований их тематика расширялась, в сферу интересов вовлекались новые мономеры, разрабатывались новые способы получения полимеров и сополимеров, изучались процессы модификации (со)полимеров, их свойства и возможные области применения. Использовались различные физико-химические методы исследования, а также оборудование для определения физико-механических, теплофизических, термических, электрических и других свойств синтезированных полимеров. При этом руководителем перед исследователем всегда ставилась цель не просто изучить протекающие химические реакции, кинетику процесса, но и разработать оптимальные режимы получения продукта с определенными характеристиками (составом, растворимостью, молекулярной массой, строением макроцепи, композиционным распределением и др.). То есть выполняемые НИР приобретали характер исследований по разработке процессов направленного синтеза полимеров с заданным комплексом свойств. Отдельные этапы работ выполнялись совместно с учеными других исследовательских институтов, медицинских организаций, промышленных предприятий. Для оптимизации процессов, расчета кинетических параметров использовались математические методы планирования и обработки результатов эксперимента, по мере совершенствования вычислительной техники, появления компьютеров, разрабатывалось программное обеспечение.

#### *Исследования по синтезу медицинских полимеров и полимеров-носителей БАВ*

В качестве базовых полимеров-носителей С.Н. Ушаковым были выбраны синтетические карбоцепные полимеры – поливиниловый спирт и поливинилпирролидон. В дальнейшем перечень полимеров-носителей существенно дополнился другими полимерами.

Еще в середине 50-х годов XX века по инициативе С.Н. Ушакова были начаты работы по синтезу N-винилимидов дикарбоновых кислот. Первая статья была опубликована в 1957 году [6], и она положила начало проведению систематических фундаментальных исследований по изучению кинетики (со)полимеризации N-винилсукцинимида и N-винилфталимида в разных средах [7–11], их модификации [12–13] и созданию полимеров-носителей БАВ [14]. Работы по изучению процессов получения полимеров N-винилфталимида продолжались на протяжении 15 лет и затем были прекращены, работы с полимерами на основе N-винилсукцинимида (ВСИ) продолжаются до настоящего времени.

Комплекс требований, предъявляемых к полимерам медико-биологического назначения по молекулярной массе, композиционной однородности, токсичности, перспективы практической реализации разработанных материалов и их опытно-промышленного производства потребовали развития научно-исследовательских работ, направленных на совершенствование технологии получения полимеров, расширение их ассортимента, синтеза сополимеров с новыми функциональными группами.

Решение этой комплексной задачи включало несколько этапов: - выбор условий получения растворимых полимеров ВСИ, обладающих необходимой молекулярной массой и заданной структурой;

- изучение кинетических закономерностей радикальной полимеризации и сополимеризации N-винильных мономеров, отличающихся по строению заместителя, в разных средах;

- установление влияния природы реакционной среды на относительную активность мономеров, кинетические параметры процессов полимеризации и сополимеризации, определение возможности и условий целенаправленного регулирования относительной активности мономеров;

- синтез сополимеров с улучшенным чередованием звеньев;

- проведение реакций в цепях полимеров и создание процессов направленного гидролиза мономерных звеньев в макроцепи;

- исследование свойств и возможных областей применения полимеров на основе N-винильных мономеров и их полимераналогов.

Для расширения ассортимента медицинских полимеров на основе ВСИ были использованы в качестве сомономеров винилацетат (ВА), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГОЭМА), n-бутилакрилат (БА) и др. Для изучения влияния природы заместителя и реакционной среды на кинетику реакций (со)полимеризации также был использован другой N-винильный мономер – N-винил-3(5)метилпиразол (ВМП). Экспериментальные результаты выполненных исследований были опубликованы в обобщающих статьях и обзорах.

В результате проведенных исследований были разработаны новые способы получения полимеров, новые методики исследования кинетики полимеризации и сополимеризации, расчета кинетических параметров, новые методы расчета констант сополимеризации [15–19], оценки чередования звеньев в цепях сополимеров, включая влияние предконцевых звеньев [20–23], разработаны компьютерные программы обработки результатов эксперимента.

Полимеры на основе ВСИ и их полимераналоги – (со)полимеры N-виниламидоэтантарной кислоты (ВАЭК) – стали основой для создания лекарственных препаратов пролонгированного действия, гидрогелей медицинского назначения.

Изучение гидролитической устойчивости мономерных звеньев в макроцепях гомо- и сополимеров показало возможность проведения направленного гидролиза с сохранением или модификацией отдельных звеньев. Например, проводя гидролиз сополимеров ВСИ с винилацетатом, в зависимости от условий реакции можно получать сополимеры ВСИ с виниловым спиртом (ВС) или сополимеры ВАЭК с ВС [24–26]. Используя сополимеры ВСИ с акриловыми сомономерами – 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГОЭМА) и n-бутилакрилатом (БА), можно проводить гидролиз, сохраняя звенья акриловых сомономеров и получая сополимеры ВАЭК с ГОЭМА или ВАЭК с БА [25–28].

С применением водорастворимых нетоксичных сополимеров ВАЭК с виниловым спиртом получены полимерные соединения БАВ различного спектра фармакологической активности: антибактериальные, противовирусные, обезболивающие и антиаритмические [29–39]. С использованием сополимеров ВСИ с БА и их полимераналогов созданы пленочные материалы, рекомендуемые в качестве покрытий на раны кожи [40, 41], на основе сополимеров ВСИ с ГОЭМА – покрытия готовых лекарственных форм, гидрогели различного назначения [42–47].

При создании полимеров-носителей БАВ очень важным является выбор реакционной среды. Правильный выбор растворителя, концентрации мономеров, инициатора при проведении (со)полимеризации определяет, во-первых, возможность получения растворимых или нерастворимых полимеров, во-вторых, значение молекулярной массы полимеров [48–51].

При синтезе полимеров-носителей БАВ необходимо выбирать такие условия проведения реакций, которые способствуют получению композиционно однородных сополимеров. Поэтому возникает необходимость регулирования реакционной способности мономеров.

В настоящее время известны многие факторы, которые оказывают воздействие на реакционную способность мономеров, радикалов, константы скоростей элементарных реакций и брутто-кинетику сополимеризации. При обобщении сведений, приведенных в ряде литературных источников, был выявлен 21 фактор [49]. При этом необходимо учитывать, что возможно одновременное проявление нескольких факторов, что обусловлено особенностями строения используемых мономеров, растворимостью мономеров и полимеров в используемых растворителях, а также многими другими причинами.

В результате многолетних исследований по изучению кинетики гомополимеризации и сополимеризации ВСИ в разных средах [52–61] установлена возможность регулирования чередования мономерных звеньев в макроцепях с учетом следующих факторов:

- химического строения ВСИ и сомономеров, возможности их комплексообразования друг с другом или с молекулами растворителей, инициаторов;
- химического строения, электронодонорной способности и полярности растворителей;
- взаимной растворимости компонентов, гомофазности или гетерофазности процесса.

Ранее для получения растворимых полимеров ВСИ [7–11] использовали органические растворители. При проведении комплексных исследований по изучению особенностей полимеризации и сополимеризации ВСИ [52–61], ГОЭМА [62–66], ВМП [67–75] были разработаны новые энергосберегающие способы получения полимеров в экологически чистом растворителе воде [48, 51, 76–88]. Доказана возможность применения водорастворимых окислительно-восстановительных иницирующих систем для проведения полимеризации не только в воде, но и в смесевых растворителях [67, 68]. Исследования влияния природы реакционной среды на кинетику процессов (со)полимеризации, комплексообразования в системах мономер-растворитель, мономер-мономер расширили теоретические представления о возможности регулирования реакционной способности мономеров, позволили дать количественную оценку изменения значений констант сополимеризации и параметров реакционной способности мономеров [89–93].

Использование физико-химических методов исследования [94–98] позволило расширить теоретические представления о процессах, протекающих при синтезе полимеров. Результаты исследований по получению медицинских полимеров на основе ВСИ и ГОЭМА обобщены в монографиях [99–101].

*(Со)полимеризация мономеров в присутствии иницирующих систем на основе хелатных комплексов металлов переменной валентности*

Во второй половине XX века на кафедре активно проводились исследования по изучению реакций полимеризации и сополимеризации с использованием систем на основе комплексных солей металлов переменной валентности (марганца, кобальта, никеля, меди и др.). Особенностью таких систем является образование активного центра комплексного типа, активность и селективность которого по отношению к мономерам разного строения можно варьировать в широком диапазоне. В результате проведенных исследований были разработаны технологические процессы синтеза низкомолекулярного полистирола, высокомолекулярного неразветвленного поливинилацетата, высокомолекулярного поливинилового спирта и др. [102–111].

Например, в результате полимеризации винилацетата (ВА) в дисперсии с использованием в качестве инициатора триацетилацетоната марганца (ТАМ) получен поливинилацетат линейного строения с молекулярной массой более 1 000 000 [112–114], имеющий температуру стеклования 41°C. Реакциями в цепях данного полимера синтезирован высокомолекулярный поливиниловый спирт. Продолжались исследования по изучению механизмов реакций полимеризации и модификации полимеров. Изучен механизм иницирования полимеризации с использованием ТАМ и систем ТАМ-кислота [115–118].

Установлено, что на стадии иницирования ВА образует комплекс с ТАМ. Это оказывает сильное влияние на кинетику реакции полимеризации ВА и, еще в большей степени, на кинетику сополимеризации ВА с другими мономерами. При изучении сополимеризации ВА с мономерами, превосходящими его по реакционной способности — с ВСИ, ВМП, ГОЭМА — отмечено сближение относительной активности мономеров, что позволяет получать сополимеры с улучшенным чередованием звеньев [119–121]. Впервые синтезированы сополимеры ВА со стиролом, метилметакрилатом, содержащие значительные количества звеньев ВА.

### Литература

1. Николаев А.Ф. Из истории кафедры химической технологии пластмасс СПбГТИ(ТУ) // Пласт. массы. – 2001. – № 10. – С. 3–5.

2. Лавров Н.А., Крыжановский В.К. Формирование научной школы кафедры химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) // Пласт. массы. – 2011. – № 9. – С. 4–6.
3. Лавров Н.А. К юбилею старейшей кафедры химической технологии пластмасс // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 3–6.
4. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, 2. – М., Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 868 с.
5. Ушаков С.Н. Синтетические полимеры лекарственного назначения – Л: Медгиз, 1962. – 42 с.
6. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 3. Синтез N-винилимидов янтарной, фталевой и нафталевой кислот // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1957. – № 10. – С. 1235–1238.
7. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Красносельская И.Г. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 5. Полимеризация винилсукцинимидов // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1959. – № 9. – С. 1627–1630.
8. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Гринбург Р.Б. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 6. Совместная полимеризация винилсукцинимидов и метилметакрилата // Изв. АН СССР. Отд-ние. хим. наук. – 1959. – № 9. – С. 1631–1635.
9. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Мош В. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 7. Совместная полимеризация винилсукцинимидов и стирола // Изв. АН СССР. Отд-ние. хим. наук. – 1959. – № 10. – С. 1818–1821.
10. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Даниэль Н.В. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 8. Полимеризация винилсукцинимидов в водном растворе // Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук. – 1961. – № 7. – С. 1330–1336.
11. Николаев А.Ф., Ушаков С.Н., Мишкилеева Л.С. Сополимеризация N-винилсукцинимидов и винилацетата // Высокомоле. соед. – 1964. – Т. 6, № 2. – С. 287–291.
12. Николаев А.Ф., Даниэль Н.В., Торопцева А.М. и др. Получение и свойства поли-N-винилсукцинимидной кислоты // Высокомоле. соед. – 1964. – Т. 6, № 2. – С. 292–296.
13. Скороходов С.С., Ваншейдт А.А. Поливиниламин и его производные. 1. Синтез поливиниламина и его карбоксиметильного производного из поливинилсукцинимидов // Высокомоле. соед. – 1960. – Т. 2, № 9. – С. 1405–1408.
14. Бондаренко В.М. Новые водорастворимые сополимеры на основе N-винилсукцинимидов для ионного связывания физиологически активных соединений // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1978. – С. 78–96.
15. Макаров К.А., Николаев А.Ф., Соловьева Т.К. О взаимосвязи величин дипольных моментов мономеров с константами их сополимеризации // Высокомоле. соед. – 1970. – Т. 12, № 7. – С. 485–486.
16. Макаров К.А., Николаев А.Ф., Ткачук И.Н. О взаимосвязи произведения констант сополимеризации  $\gamma_1 \cdot \gamma_2$  и энергий локализации // Высокомоле. соед. – Сер. Б. – 1973. – Т. 15, № 9. – С. 706–709.
17. Лавров Н.А., Саутин С.Н. Методы расчета констант бинарной радикальной сополимеризации: Учебное пособие / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1982. – 36 с.
18. Саутин С.Н., Лавров Н.А., Пунин А.Е., Хартман К. Методы расчета относительных активностей мономеров при сополимеризации: Учебное пособие / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1986. – 72 с.
19. Лавров Н.А., Драчева О.А. Расчет кинетических параметров радикальной полимеризации и сополимеризации с использованием ЭВМ: Учебное пособие / СПбГТИ(ТУ). – СПб., 1995. – 19 с.
20. Лавров Н.А., Саутин С.Н., Бондаренко В.М., Николаев А.Ф. Константы бинарной сополимеризации N-винилсукцинимидов с 2-оксэтилметакрилатом с учетом влияния предпоследнего звена // Высокомоле. соед. – Сер. Б. – 1979. – Т. 21, № 1. – С. 21–23.
21. Лавров Н.А., Бондаренко В.М., Николаев А.Ф., Саутин С.Н. Кинетические закономерности сополимеризации N-винилсукцинимидов с 2-оксэтилметакрилатом // Высокомоле. соед. – Сер. Б. – 1981. – Т. 23, № 2. – С. 142–144.
22. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. К вопросу о расчете внутримолекулярного распределения в сополимерах // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 1. – С. 92–95.
23. Лавров Н.А. Расчет чередований звеньев в сополимерах: Учебное пособие / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1988. – 19 с.
24. Лавров Н.А. К вопросу о кинетике получения (со)полимеров N-винилсукцинимидов и их полимераналогов // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 6. – С. 1415–1419.
25. Лавров Н.А. Особенности щелочного гидролиза N-винильных и акриловых полимеров // Пласт. массы. – 2001. – № 12. – С. 24–28.
26. Лавров Н.А. Процессы направленного синтеза медицинских полимеров на основе N-винилсукцинимидов // Пласт. массы. – 2008. – № 8. – С. 22–30.

27. Лавров Н.А., Чуднова В.М., Николаев А.Ф. Направленный гидролиз сополимеров N-винилсукцинимида с 2-оксипропанкарбонилатом // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59, № 7. – С. 1554–1558.
28. Лавров Н.А. Химическая модификация и свойства полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2018. – № 7–8. – С. 3–10.
29. Лавров Н.А., Шальнова Л.И., Николаев А.Ф. Особенности получения, свойства и перспективы использования (со)полимеров N-винилсукцинимида // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 8. – С. 1356–1363.
30. Шальнова Л.И., Николаев А.Ф. Материалы на основе сополимеров N-виниламида янтарной кислоты для медицинского применения // Пласт. массы. – 2000. – № 3. – С. 42–45.
31. Лавров Н.А., Шальнова Л.И., Николаев А.Ф. Свойства полимеров на основе N-винилсукцинимида // Пласт. массы. – 2001. – № 10. – С. 5–9.
32. Shal'nova L.I., Lavrov N.A., Nikolaev A.F. Possibility of predicting prolongation of the pharmacological action of biologically active polymeric substances // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, № 11. – P. 21–27.
33. Шальнова Л.И., Сельков С.А., Платонов В.Г., Антонова, Лавров Н.А., Машина Л.С. О перспективах применения карбоксилсодержащих (со)полимеров регулируемого строения // Энциклопедия инженера-химика. – 2012. – № 3. – С. 14–19.
34. Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Сельков С.А., Платонов В.Г., Зубрицкая Н.Г., Иванова Т.В., Машина Л.С. Особенности синтеза биологически активных карбоксилсодержащих (со)полимеров винилового и акрилового ряда // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 19 (45). – С. 55–60.
35. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Свойства полиэлектролитов на основе (со)полимеров N-винилсукцинимидовой и кротоновой кислот как носителей биогенных веществ // Пласт. массы. – 2015. – № 1–2. – С. 21–27.
36. Lavrov N.A., Shal'nova L.I. Specific Features of Preparation of Polymer-Carriers of Physiologically Active Substances Based on N-vinylsuccinimide Derivatives // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, No. 3. – P. 202–204.
37. Лавров Н.А. Водорастворимые полимеры-носители биологически активных веществ на основе производных N-винилсукцинимидов // Пласт. массы. – 2013. – № 8. – С. 19–27.
38. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Гелеобразующие композиции на основе производных (со)полимеров N-винилсукцинимидов и поливинилового спирта как биофункциональные сорбенты // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – № 8. – С. 39–44.
39. Лавров Н.А. Синтез, модификация и применение медицинских полимеров на основе N-винилсукцинимидов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – № 46 (72). – С. 68–75.
40. Шальнова Л.И., Чуднова В.М., Трофимова Е.А. Пленочные материалы на основе сополимеров N-винилсукцинимидов с бутилметакрилатом // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 29–34.
41. Lavrov N.A., Shal'nova L.I. Self-fixing medicinal films based on copolymers of N-vinylsuccinimide with n-butyl acrylate // Polymer Science. Ser. D. – 2009. – Vol. 2, № 2. – P. 97–101.
42. Лавров Н.А. Свойства и перспективы использования новых (со)полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 8. – С. 1896–1901.
43. Крыжановская Т.С., Лавров Н.А. Применение полимеров в медицине // Пласт. массы. – 1995. – № 2. – С. 44–47.
44. Лавров Н.А., Крыжановская Т.С. Полиакрилаты в медицине // Пласт. массы. – 1995. – № 2. – С. 42–43.
45. Лавров Н.А., Бочарова Т.С., Вондрачек П. Гидрогели на основе сополимеров ОЭМА с акриловыми соединениями, модифицированные силиконовым каучуком // Пласт. массы. – 1991. – № 1. – С. 9–10.
46. Лавров Н.А., Крыжановская Т.С., Вондрачек П. Свойства гидрогелей сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата, модифицированных силиконовым каучуком // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 11. – С. 2454–2456.
47. Lavrov N.A. Water-Soluble Copolymers of N-Vinylamidossuccinic Acid with 2-Hydroxy-ethylmethacrylate // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, № 2. – P. 73–76.
48. Lavrov N.A. Theoretical and practical aspects of the synthesis of medical polymers based on N-vinylsuccinimide in aqueous media // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, № 1. – P. 47–60.
49. Лавров Н.А. Теоретические основы синтеза полимерных производных N-винилсукцинимидов – носителей биологически активных веществ // Пласт. массы. – 2013. – № 7. – С. 12–26.
50. Лавров Н.А. Теоретические проблемы синтеза медицинских полимеров на основе N-винилсукцинимидов // Полимеры и медицина. – 2005. – № 1. – С. 37–42.
51. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О молекулярной массе поли-N-винилсукцинимидов и поли-2-гидроксиэтилметакрилата, получаемых в водных средах // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 10. – С. 2218–2220.
52. Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Баранова С.А. и др. Сополимеризация N-винилсукцинимидов с винильными мономерами в диметилсульфоксиде // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. – 1981. – Т. 23, № 12. – С. 2639–2651.
53. Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Лавров Н.А., Степанов Е.М. Сополимеризация N-винилсукцинимидов в диметилсульфоксиде и получение полиэлектролитов на его основе // Журн. прикл. химии. – 1982. – Т. 55, № 12. – С. 2728–2732.
54. Лавров Н.А., Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Саутин С.Н. О влиянии способов получения на внутримолекулярное распределение звеньев в сополимерах N-винилсукцинимидов с винилацетатом // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 618–621.
55. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Лавров Н.А., Саутин С.Н. Сополимеризация N-винилсукцинимидов с 2-оксипропанкарбонилатом в бензоле // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1978. – Т. 21, № 5. – С. 732–735.
56. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О влиянии растворителя на сополимеризацию N-винилсукцинимидов с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, № 7. – С. 1648–1650.
57. Лавров Н.А. Влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимидов с винилацетатом // Пласт. массы. – 2001. – № 12. – С. 28–32.
58. Лавров Н.А. Кинетические особенности гомополимеризации N-винилсукцинимидов в разных средах // Пласт. массы. – 2002. – № 7. – С. 10–15.
59. Лавров Н.А. Сополимеризация N-винилсукцинимидов с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Пласт. массы. – 2002. – № 9. – С. 20–26.
60. Лавров Н.А. Реакционная среда и кинетика сополимеризации N-винилсукцинимидов // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1409–1414.
61. Лавров Н.А. Микроструктура сополимеров N-винилсукцинимидов с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Пласт. массы. – 2007. – № 2. – С. 24–27.
62. Lavrov N.A. Kinetic features of the homopolymerisation of 2-hydroxyethylmethacrylate in various media // International Polymer Science and Technology. – 2004. – Vol. 31, № 5. – P. 44–59.
63. Лавров Н.А. Кинетические особенности сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2003. – № 3. – С. 26–33.
64. Лавров Н.А. Синтез и модификация 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2018. – № 3–4. – С. 19–22.
65. Лавров Н.А. Межмолекулярные взаимодействия и кинетика сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата с винилацетатом // Пласт. массы. – 2018. – № 9–10. – С. 12–16.
66. Лавров Н.А. Влияние полярности среды на кинетику полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2018. – № 11–12. – С. 22–28.
67. Лавров Н.А., Стулова О.В. Сополимеризация винилацетата с N-винил-3(5)метилпиразолом в водно-органических средах // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 11. – С. 2619–2621.
68. Лавров Н.А. Сополимеризация N-винил-3(5)метилпиразола с акриловой кислотой в смеси вода - диметилсульфоксид // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 11. – С. 1915–1916.
69. Лавров Н.А. Кинетические закономерности (со)полимеризации N-винил-3(5)метилпиразола // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 16–17.
70. Лавров Н.А., Цынбал Е.М. Сополимеризация N-винил-3(5)метилпиразола с винилацетатом в присутствии триацетилacetоната марганца // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 9. – С. 2108–2110.
71. Лавров Н.А. Сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с N-винил-3(5)метилпиразолом // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 6. – С. 1420–1422.
72. Лавров Н.А. Влияние среды на кинетику (со)полимеризации и свойства (со)полимеров N-винил-3(5) метилпиразола // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 5. – С. 781–788.
73. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Ведерников В.В. Сополимеризация винилацетата с N-винил-3(5)метилпиразолом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – Т.30, №10. – С.89–92.
74. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. Свойства сополимеров винилацетата с N-винил-3(5)метилпиразолом // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т.63, №5. – С.1204–1205.
75. Lavrov N.A. Reaction medium and kinetics of (co)polymerisation of N-vinyl-3(5)-methylpyrazole // International Polymer Science and Technology. – 2007. – Vol. 34, № 9. – P. 17–27.
76. Лавров Н.А., Ворожбянова Е.Ю., Лаврова Т.В. Кинетика полимеризации N-винилсукцинимидов в воде в присутствии иницирующей системы персульфат аммония - аскорбиновая кислота // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 9. – С. 1547–1550.
77. Лавров Н.А. Энергосберегающие процессы (со)полимеризации ОЭМА // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 12–16.

78. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Мочалова И.Ю. Сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с метакриловой кислотой в воде // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 11. – С. 2456–2457.
79. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Сергеева Е.П. Сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с винилацетатом в воде // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 9. – С. 2004–2006.
80. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Лепшина Е.М., Лаврова Т.В. Сополимеризация N-винилсукцинимиды с винилацетатом в воде // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 9. – С. 2111–2114.
81. Лавров Н.А. Кинетика энергосберегающих процессов получения (со)полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 9. – С. 2115–2120.
82. Лавров Н.А., Бондаренко В.М., Николаев А.Ф. Полимеризация 2-оксиэтилметакрилата, инициируемая окислительно-восстановительной системой персульфат аммония – аскорбиновая кислота // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 610–613.
83. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О влиянии кислорода воздуха на полимеризацию 2-гидроксиэтилметакрилата, инициируемую окислительно-восстановительной системой персульфат аммония – аскорбиновая кислота // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59, № 11. – С. 2591–2593.
84. Лавров Н.А., Москалева И.В., Лаврова Т.В. Полимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата, инициируемая системой персульфат аммония – аскорбиновая кислота в водно-органических средах // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 12. – С. 2789–2793.
85. Лавров Н.А. О молекулярной массе поли-N-винилсукцинимиды, получаемого в воде в присутствии инициирующей системы персульфат аммония-аскорбиновая кислота // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 2. – С. 339–341.
86. Лавров Н.А. Сополимеризация N-винилсукцинимиды с 2-гидроксиэтилметакрилатом в воде // Пласт. массы. – 2011. – № 9. – С. 12–18.
87. Lavrov N.A., Shal'nova L.I., Kulikova I.G. Polymerization of N-Vinylsuccinimide in Water in the Presence of Redox Initiating Systems // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, № 2. – P. 83–85.
88. Лавров Н.А. Сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с карбоксилсодержащими мономерами // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – № 6. – С. 25–31.
89. Lavrov N.A. Change in the Reactivity of N-Vinylsuccinimide after Complexation with Dimethyl Sulfoxide // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, № 2. – P. 173–178.
90. Lavrov N.A. Complexation of N-vinylsuccinimide with an Electron-Acceptor Solvent // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, № 4. – P. 443–447.
91. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Шакалова Н.К. Радиальная полимеризация молекулярных комплексов малеинового ангидрида с некоторыми N-винильными соединениями // Высокомолекул. соед. – Сер. Б. – 1974. – Т. 16, № 1. – С. 14–16.
92. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Шакалова Н.К. Донорно-акцепторные комплексы малеинового ангидрида с N-винильными мономерами в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекул. соед. – Сер. Б. – 1973. – Т. 15, № 10. – С. 737–740.
93. Лавров Н.А. О комплексобразовании N-винильных соединений с малеиновым ангидридом // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 18 (44). – С. 30–31.
94. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Особенности конформации (со) полимеров N-винилсукцинимидовой и малеиновой кислот // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 31–34.
95. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Рупышев В.Г. Вискозиметрическое исследование водных растворов сополимера винилового спирта и N-виниламидоуксусной кислоты // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1973. – Т. 16, № 11. – С. 1732–1736.
96. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Электрометрический метод и параметры контроля содержания мономеров в сополимерах N-винилсукцинимиды медицинского назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 5. – С. 38–45.
97. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Шальнова Л.И. Исследование свойств растворов сополимеров виниламидоуксусной кислоты // Журн. прикл. химии. – 1976. – Т. 49, № 7. – С. 1601–1605.
98. Lavrov N.A. Characteristics of the alkaline hydrolysis of N-vinyl and acrylic polymers // International Polymer Science and Technology. – 2002. – Vol. 29, № 11. – P. 38–45.
99. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимиды. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
100. Лавров Н.А. Полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 176 с.
101. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ / Под редакцией Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 304 с.
102. Николаев А.Ф. Ацетилацетонаты металлов и их применение в химических реакциях // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2 – С. 3–11.
103. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Дувакина Н.И. Механизм полимеризации и сополимеризации винильных мономеров в присутствии ацетилацетонатов металлов // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 11–18.
104. Белгородская К.В. Комплексные соединения металлов переменной валентности – новые эффективные инициаторы процессов полимеризации и сополимеризации // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1978. – С. 69–77.
105. Евстафьева Г.М., Белгородская К.В., Николаев А.Ф. Получение поливинилацетатных латексов в присутствии трис-ацетилацетоната Mn (III) // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 28–31.
106. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Евстафьева Г.М. Об иницировании эмульсионной полимеризации сложных виниловых эфиров хелатами марганца (III) // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т. 51, № 11. – С. 2538–2542.
107. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Дувакина Н.И., Андреева Е.Д. О полимеризации винилацетата в присутствии трисацетилацетоната марганца и спиртов // Высокомолекул. соед. – 1971. – Т. А13, № 5. – С. 1018–1023.
108. Шибалович В.Г., Белгородская К.В., Каркозов В.Г. Новые каталитические системы на основе хелатных комплексов марганца (III) и их применение в процессах (со)полимеризации и отверждения // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 18–25.
109. Белгородская К.В. Модифицированные каталитические системы на основе трис-ацетилацетоната Mn (III). // Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 31–38.
110. Снегирёв А.П., Ржехина Е.К., Белгородская К.В., Овакимян Э.В. Полимеризация винилацетата в дисперсии, инициируемая системой трисацетилацетонат марганца + уксусный ангидрид // Пласт. массы. – 1989. – № 11. – С. 25–27.
111. Rzhekhina E.K.; Lavrov N.A. Investigation of the emulsion polymerisation of vinyl acetate, initiated by Mn(III) trisacetyl acetate // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, № 11. – P.29–32.
112. Лавров Н.А., Саутин С.Н., Холоднова Т.А., Кукушкина Н.П., Пигулевская О.А., Белгородская К.В., Николаев А.Ф. Способ получения поливинилацетата заданной молекулярной массы // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 12. – С. 2759–2761.
113. Лавров Н.А., Пигулевская О.А., Кукушкина Н.П., Белгородская К.В. О молекулярной массе поливинилацетата, получаемого в присутствии трисацетилацетоната марганца // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1983. – С. 10–14.
114. Кукушкина Н.П., Абрамова Н.К., Евстафьева Г.М., Лавров Н.А. Высокомолекулярный неразветвленный поливинилацетат // Пластмассы со специальными свойствами, их применение: Сб. науч. тр. – Л., изд-во ЛДНТП, 1979. – С. 45–48.
115. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Астафьева Н.А. Полимеризация 2-оксиэтилметакрилата, инициируемая трисацетилацетонатом марганца (III) // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59, № 7. – С. 1558–1561.
116. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Астафьева Н.А. Полимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата, инициируемая системой трисацетилацетонат марганца - уксусная кислота // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62, № 2. – С. 431–432.
117. Лавров Н.А. Кинетические закономерности полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата, инициируемой системой трисацетилацетонат марганца – уксусная кислота // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 6. – С. 1043–1045.
118. Лавров Н.А. Кинетические особенности полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в присутствии инициирующих систем // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71, № 7. – С. 1177–1179.
119. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Соломатин Ю.В. Влияние природы инициатора на процесс сополимеризации винилацетата с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, № 12. – С. 113–115.
120. Лавров Н.А. Сополимеризация N-винилсукцинимиды с винилацетатом в воде, инициируемая системой трисацетилацетонат марганца - уксусная кислота // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 9. – С. 1547–1550.
121. Lavrov N.A. Copolymerization of Vinyl Acetate Initiated by Manganese Tris(Acetylacetonate) // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, № 3. – P. 274–278.