Ионогенные гелеобразующие привитые на крахмал (со)полимеры N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовой и акриловой кислот

Ionogenic gel-forming (co)polymers of N-vinyl succinimide, N-vinylsuccinamic and acrylic acids grafted on starch

Л.И. ШАЛЬНОВА, Н.А. ЛАВРОВ

L.I. SHAL'NOVA, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

lna@lti-gti.ru

Получены привитые на крахмал гелеобразующие (со)полимеры N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовой и акриловой кислот с использованием иницирующей редокс-системы или в результате γ -облучения ^{60}Co . Определена зависимость уровня сорбционных свойств (со)полимеров относительно биоактивных соединений (БАС), их водопоглощения и набухания от условий процесса (со)полимеризации. Установлена способность композиционных сополимеров к высокому влагопоглощению, связыванию и пролонгированному высвобождению БАС и возможность их использования в биомедицинских целях.

Ключевые слова: гелеобразующие (со)полимеры, крахмал, привитые (со)полимеры, N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовая кислота, акриловая кислота, сорбция, пролонгирование, биоактивные соединения

Gel-forming (co)polymers of N-vinylsuccinimide, N-vinylsuccinamic and acrylic acids grafted on starch were obtained using an initiating redox system or as a result of ^{60}Co gamma irradiation. The dependence of the level of sorption properties (co) of polymers relative to bioactive compounds (BAC), their water absorption and swelling on the conditions of the (co) polymerization process has been determined. The ability of composite copolymers to high moisture absorption, binding and prolonged release of BAC and the possibility of their use for biomedical purposes has been established.

Keywords: gel-forming (co)polymers, starch, grafted (co)polymers, N-vinylsuccinimide, N-vinylsuccinamic acid, acrylic acid, sorption, prolongation, bioactive compounds

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-8-11

Развивается и расширяется диапазон исследований, направленных на разработку методов получения, изучение свойств и возможных областей применения полимерных гелеобразующих веществ, композиций, материалов. Используются разные способы усиления гелеобразующих сорбционных свойств, в том числе проведение модификации в результате прививки на гелеобразующие природные и синтетические полимеры фрагментов других гидрофильных веществ. Чаще всего в качестве модифицируемой матрицы используют поливинилловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу, эфиры целлюлозы, крахмал [1–6]. Для повышения гидрофильности, сорбционной, поглотительной, водоудерживающей, гелеобразующей способностей полимера на роль модификатора выбирают полиакриламид, полиакриловую и другие кислоты [1, 2]. Гелеобразующий биосовместимый сорбент неорганических и органических веществ получен на основе композиции взаимопроникающих (со)полимеров поливинилового спирта и N-винилсукцинаминовой кислоты [7].

Целью данной работы явилось получение привитых на крахмал гелеобразующих (со)полимеров N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовой и акриловой кислот при различных условиях иницирования процесса (со)полимеризации с последующей модификацией полученных сополимеров, исследование сорбционных гелеобразующих свойств полученных полимерных композиций и определение возможного направления их применения.

Таблица 1. Условия получения привитых сополимеров Кр-ПАК и Кр-ПВСИ.

Сополимер	Количество компонентов реакционной среды											Выход, %***
	Вода, г	Крахмал (Кр)		Акриловая кислота (АК)			Винилсукцинимид (ВСИ)			Инициатор (ПА)		
		г	% *	моль	г	% *	моль	г	% *	% **	г	
Кр-ПАК	40	4	10	0,032	2,304	5,75				1	0,023	49,9
Кр-ПВСИ	40	4	10				0,032	4	10	1	0,04	52,5

Примечание: * % указан относительно массы воды; ** количество инициатора ПА указано в % от массы мономера;

*** выход указан относительно исходного количества мономеров АК и ВСИ.

Привитую сополимеризацию N-винилсукцинимида (ВСИ) на крахмал осуществляли также в водной среде. Последовательно растворяли в дистиллированной воде в колбе ВСИ (4 г), добавляли и диспергировали Кр (4 г), нагревали при перемешивании до 70°C и образования прозрачной гелеобразной массы, вводили иницирующую систему персульфат аммония – сульфит натрия (ПА-СН), нагревали реакционную среду до 95°C и вели процесс при перемешивании 10 ч.

Количество ПА составляло 1% масс. от массы взятого в опыт мономера (АК или ВСИ). В случае (со)полимеризации ВСИ использовали редокс-систему (ПА-СН) при эквимольном соотношении ПА/СН. Мономеры АК и ВСИ были взяты в одинаковом количестве 0,032 моль. Условия проведения привитой на крахмал сополимеризации и получения (со)полимеров Кр-ПАК и Кр-ПВСИ приведены в таблице 1.

Продукт сополимеризации Кр-ПАК выделяли из реакционной среды осаждением в изопропиловый спирт (ИПС) с последующей дополнительной промывкой, которая позволяет отделить продукт реакции от АК и образовавшейся, но возможно не связанной ПАК.

Выделенный и высушенный при 50°C/1,33 кПа продукт представляет собой порошок белого цвета. В ИК-спектрах (ИК-Фурье спектрометр IR Tracer-100) сополимера Кр-ПАК наблюдается полса поглощения при 1700 см⁻¹, характерная для –С=О группы кислоты, и при 1120 см⁻¹, соответствующая эфирной связи с участием –ОН групп крахмала. По результатам потенциометрического титрования (рН-метр ЭВ-74) выход продукта как отношение количества привитой ПАК к количеству взятой в реакцию АК составил 49,91% с учетом неизменности массы Кр (табл. 2).

Продукт сополимеризации Кр-ПВСИ выделяли из реакционной среды осаждением в диоксан, являющийся растворителем для ВСИ и ПВСИ, не привитого к крахмалу, и сушили при 50°C/1,33 кПа до постоянной массы. Для дополнительной очистки от следов ВСИ и возможно гомополимера ПВСИ промывали высушенный порошкообразный полимер хлороформом, в котором растворимы ВСИ и ПВСИ, и сушили при 50°C/1,33 кПа до постоянной массы.

В ИК-спектрах продукта наблюдаются полосы поглощения при 1760 см⁻¹ и 1690 см⁻¹, характерные для –С=О связи в цикле ВСИ, и при 1120 см⁻¹, свидетельствующая об образовании простых эфирных связей в результате прививки ВСИ (ПВСИ) через –ОН группы крахмала.

Для определения количества ВСИ, привитого на Кр, количественно выделяли перешедшие в раствор ПВСИ/ВСИ при высаждении продукта реакции в результате обработки его диоксаном. Выделение ПВСИ/ВСИ проводили после концентрирования раствора в диоксане путем отгонки растворителя при 50°C и пониженном давлении. ПВСИ высаждали в ацетон и сушили при 50°C/1,33 кПа до постоянной массы. Количество привитого ПВСИ, рассчитанное по разности масс введенного в реакцию ВСИ и выделенного в диоксан и ацетон ПВСИ / ВСИ, составило 52,5% от теоретически возможного, а содержание ПВСИ в Кр-ПВСИ составило 34,42%.

Анализ продукта Кр-ПВСИ показал содержание азота 3,914% масс. и 34,94 % масс. ПВСИ, что хорошо соответствует рассчитанному по результатам высаждения Кр-ПВСИ и ПВСИ (табл. 2).

Синтезированный сополимер Кр-ПВСИ, в отличие от крахмала, набухает в воде мало. С целью получения полимера, обладающего высокой сорбционной, влагопоглощающей, ионообменной способностью, в том числе с биоактивными агентами (Na, K, R-NH₂ и др.) проведена модификация привитого сополимера Кр-ПВСИ в результате полимераналогичных превращений в условиях щелочного гидролиза фрагментов ПВСИ в присутствии NaOH до поли-N-винилсукцинаминовой кислоты в виде её соли (ПВСАК(Na)) в составе сополимера Кр-ПВСАК(Na). Условия проведения реак-

ции в цепях Кр-ПВСИ соответствовали ранее разработанным при получении поли-N-винилсукцинаминовой кислоты и сополимера винилового спирта с N-винилсукцинаминовой кислотой [9].

К расчетному количеству сополимера Кр-ПВСИ загружали водный раствор NaOH с массовой долей 5% в количестве, соответствующем 1,2 моль NaOH на 1 моль звеньев ВСИ в сополимере, и вели процесс гидролиза при 60°C в течение 2 ч. Образовавшийся гелеобразный продукт выгружали в ёмкость с дистиллированной водой, измельчали при перемешивании, добавляли эквивалентное относительно введенного в реакцию NaOH количество концентрированной HCl, перемешивали при 20–25°C, отфильтровывали на вакуум-фильтре и промывали дистиллированной водой, чередуя с отжимом на фильтре, до нейтральной реакции промывных вод и отсутствия следов ионов хлора. Получали в результате нейтрализации реакционной среды и ионного обмена –COONa групп до –COOH групп сополимер Кр-ПВСАК. Гель сополимера измельчали, продавливая через мелкоячеистую сетку, выделяли путем дегидратации и осаждения ацетоном и сушили тонкодисперсный порошок белого цвета при 50°C/1,33 кПа.

Степень превращения звеньев ВСИ в составе Кр-ПВСИ находили по результатам потенциометрического титрования полученного продукта, определения в его составе звеньев ВСАК и сравнения с содержанием звеньев ВСИ в сополимере Кр-ПВСИ. В качестве титранта использовали водный раствор гидроксида натрия с концентрацией с(NaOH) = 0,1 моль/дм³. Для полученных образцов Кр-ПВСАК из Кр-ПВСИ степень превращения достигает 98% (табл. 2).

Количество ионогенных групп –COOH (звеньев ВСАК и АК в ПАК) и, соответственно, сорбционную ёмкость относительно ионов натрия находили аналогично определению обменной ёмкости ионитов (ГОСТ 20255.1-89) с использованием потенциометрического титрования.

Способность полученных привитых сополимеров Кр-ПВСАК и Кр-ПАК к влагопоглощению и набуханию в воде значительно, в 2–3 раза, превышает сорбционную способность крахмала (табл. 3). Если набухший в воде образец ионизировали до образования Кр-ПАК(Na) или Кр-ПВСАК(Na) добавлением расчетного эквивалентного количества NaOH, то влагопоглощение увеличивалось соответственно до 40 г/г и 58 г/г. Влагопоглощение и набухание сополимеров определяли, как описано ранее, с использованием тигля-фильтра с пористым дном [7]. Сополимер с известной массой загружали в тигель, погружали его в ёмкость с дистиллированной водой, выдерживали 8 ч при температуре 20±2°C, вынимали тигель из воды и после стекания непоглощенной воды взвешивали его с набухшим полимером. Отношение массы поглощенной воды к массе полимера (г/г) отражало способность и степень набухания исследуемых сополимеров.

С целью повышения сорбционной способности, влагопоглощения и набухания исследовали возможность получения сополимеров крахмала в результате привитой (со)полимеризации АК или ВСИ под воздействием γ -облучения изотопа ⁶⁰Co (установка МРК- γ 20 ⁶⁰Co).

Соотношение реагентов Кр и АК использовали такое же, как при вещественном иницировании. Крахмал диспергировали в дистиллированной воде до образования однородной гелеобразной массы, вводили АК в водном растворе, перемешивали до однородного состояния реакционной системы и загружали по 5 см³ в пробирки. γ -облучение проводили при дозах в диапазоне 5·10⁴–2·10⁵ Гр в присутствии кислорода воздуха. Образовавшийся бесцветный плотный продукт измельчали, многократно промывали изопропиловым спиртом, затем дополнительно проводили очистку от свободной образовавшейся полиакриловой кислоты экстракцией изопропанолом в аппарате Сокслета и сушили до постоянной массы при 50°C/1,33 кПа.

Таблица 2. Результаты анализа и состав полученных привитых сополимеров Кр-ПВСИ, Кр-ПВСАК и Кр-ПАК.

Сополимер	Содержание ПВСИ в сополимере				Содержание ПВСАК и ПАК в сополимере			
	по результатам высаждения		по содержанию азота		Группы –COOH, % масс	Группы ПВСАК, % масс	Группы –ПАК, % масс	
	Свободный ПВСИ, г	ПВСИ в сополимере, % масс.	N, % масс.	ПВСИ, % масс				
Кр-ПВСИ	1,9	2,1	34,42	3,914	34,94	11,89	37,8	
Кр-ПАК						13,98		22,36

Сравнение ИК-спектров крахмала до и после γ -облучения с ИК-спектром продукта его модификации полиакриловой кислотой свидетельствует об образовании привитого сополимера γ -Кр-ПАК. В ИК-спектрах сополимера наблюдаются полосы поглощения при 1700 см^{-1} и 1120 см^{-1} .

Количество привитой ПАК в составе γ -Кр-ПАК, которое определяли по результатам титрования –COOH групп, как и для сополимера, полученного при вещественном иницировании, мало зависит от дозы γ -облучения реакционной массы (табл. 4). Влапоглощение и набухание образцов сополимеров γ -Кр-ПАК, полученных под воздействием различных доз γ -облучения, выше, чем у сополимеров Кр-ПАК изученных ранее, но уменьшается при возрастании дозы облучения (табл. 3).

Сравнение содержания ПАК в сополимерах γ -Кр-ПАК и результатов их влапоглощения в зависимости от полученной дозы облучения свидетельствует о протекании межмолекулярной сшивки привитых цепей ПАК. Вероятность образования межмолекулярных макроцепей возрастает с увеличением дозы γ -облучения. С одной стороны, появление межмолекулярных сшивок способствует повышению влапоудержания и набухания сополимеров γ -Кр-ПАК, с другой стороны, приводит к образованию более плотной сетчатой структуры в сополимере и соответственно снижению способности к набуханию.

Получение сополимера γ -Кр-ПВСИ при γ -иницировании проводили с использованием реагентов, взятых в тех же соотношениях, что и при сополимеризации под воздействием редокс-системы. Диспергировали крахмал в части расчетного количества дистиллированной воды при 40–45°C до образования однородного геля, добавляли при перемешивании ВСИ, растворенный в другой части от общего расчетного количества воды, получали при 20–25°C реакционноготовую композицию, которую загружали по 5 см^3 в ампулы. Образцы подвергали γ -облучению в дозах от $5 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ Гр. Параллельно проводили γ -облучение отдельно взятых компонентов: геля крахмала и водного раствора ВСИ.

Облученные образцы, содержащие ПВСИ, представляли собой плотную гелеобразную массу белого цвета. Образец облученного крахмала имел вид плотного бесцветного геля.

Облученные продукты для отделения от оставшейся воды многократно, чередуя с отфильтровыванием, обрабатывали ацетоном. Крахмал выделялся в виде тонкодисперсного порошка, а ПВСИ и композиция γ -Кр-ПВСИ выделялись в виде крупных частиц, кото-

рые после сушки измельчали, ещё обрабатывали ацетоном и сушили при 50°C/1,33 кПа.

ПВСИ, полученный в результате облучения ВСИ в водном растворе, не растворялся в органических растворителях, в отличие от ПВСИ, полученного при воздействии редокс-системы.

Для дополнительной очистки облученной композиции γ -Кр-ПВСИ от возможно образовавшегося и не связанного с крахмалом гомополимера ПВСИ его подвергали экстракции хлороформом в аппарате Сокслета.

Анализ ИК-спектров очищенного и высушенного продукта показал наличие полос при 1760 см^{-1} и 1690 см^{-1} , характерных для поглощения группы –C=O сукцинимидного цикла, и полосы при 1120 см^{-1} , свидетельствующей об образовавшихся простых эфирных связях в результате прививки ВСИ (ПВСИ) к крахмалу. Интенсивность полосы поглощения при 1120 см^{-1} значительно больше по сравнению с ИК-спектром сополимера Кр-ПВСИ, полученного при вещественном иницировании. Анализ содержания азота в сополимерах γ -Кр-ПВСИ показал вхождение ВСИ 91–95% от взятого в реакцию в зависимости от дозы облучения (табл. 4).

С целью повышения гидрофильности, сорбционной, влапоглощающей способности сополимер γ -Кр-ПВСИ подвергли щелочному гидролизу в условиях, аналогичных исследованным ранее для модификации Кр-ПВСИ.

В реактор, снабженный мешалкой, загружали определенное количество сополимера γ -Кр-ПВСИ, затем при перемешивании водный раствор NaOH с массовой долей 5% и вели процесс при 20°C в течение 5 ч. Общее количество раствора и, соответственно, NaOH использовалось в расчете 1,2 моль NaOH на 1 моль ВСИ в составе сополимера γ -Кр-ПВСИ.

По мере протекания гидролиза в привитых цепях ПВСИ до образования ПВСАК(Na) наблюдалось постепенное увеличение набухания модифицируемого сополимера и образование гелеобразной массы. По визуальной оценке объем образовавшегося геля зависел от величины полученной сополимером дозы γ -облучения и уменьшался с возрастанием дозы.

В полученный гелеобразный бесцветный продукт добавляли эквивалентное относительно ранее введенного в реакцию NaOH количество HCl и перемешивали в течение 1 ч. В результате протекающего ионного обмена в цепях –ПВСАК(Na) до –ПВСАК и нейтрализации реакционной среды наблюдалось уменьшение объема геля, особенно для образца γ -Кр-ПВСАК, подвергшегося дозе

Таблица 3. Способность к влапоглощению привитых сополимеров крахмала, полученных при разных способах иницирования (со)полимеризации.

Сополимер	Величина влапоглощения (г/г) (со)полимерами, полученными в указанных условиях иницирования					
	Без прививки	Вещественное иницирование ПА; ПА-СН	γ -облучение ^{60}Co в дозах, Гр			
			I $5 \cdot 10^4$	II 10^5	III $1,5 \cdot 10^5$	IV $2 \cdot 10^5$
Крахмал (Кр)	9,1		11	8,5	–	–
Кр-ПАК		17	167	43	–	8,2
Кр-ПАК(Na)		40	–	–	–	–
Кр-ПВСАК		28	235	95	52	60
Кр-ПВСАК(Na)		58	–	–	–	–

Таблица 4. Выход привитых на крахмал (со)полимеров в результате радиационной полимеризации под действием γ -облучения ^{60}Co .

Сополимер	Выход (%) полимера в результате γ -облучения в указанной дозе, Гр			
	I $5 \cdot 10^4$	II 10^5	III $1,5 \cdot 10^5$	IV $2 \cdot 10^5$
Кр-ПАК	89,5	93	н.д.	9,4
Кр-ПВСИ *	91,7	94,3	95	95
Кр-ПВСАК **	92	92	91	90,8

Примечание: Выход привитых –ПАК, –ПВСИ, –ПВСАК определен относительно исходного количества мономеров АК и ВСИ.

* – определено по содержанию азота в Кр-ПВСИ; ** – определено по содержанию –COOH групп и с учетом содержания –ПВСИ перед проведением полимераналогичных превращений до –ПВСАК.

Таблица 5. Сорбционная способность привитых на крахмал (со)полимеров, полученных в разных условиях (со)полимеризации.

Сополимер	Величина сорбции относительно ионов Na^+ и БАС сополимером (10^3 , моль/г), полученным в указанных условиях							
	вещественном	Сорбция Na^+ сополимером, полученным при иницировании радиационном γ - ^{60}Co , Гр				Сорбция БАС сополимером в результате иницирования полимеризации γ - ^{60}Co , Гр		
		I $5 \cdot 10^4$	II 10^5	III $1,5 \cdot 10^5$	IV $2 \cdot 10^5$	I $5 \cdot 10^4$	IV $2 \cdot 10^5$	
Кр-ПАК	3,1	4,72	4,84	–	4,86	4,75	4,90	
Кр-ПВСАК	2,75	3,58	3,58	3,56	3,56	3,62	3,60	

γ -облучения $5 \cdot 10^4$ Гр, минимальной из использованных в эксперименте.

Гель отфильтровывали на вакуум-филт্রে, многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и отсутствия следов хлора, диспергировали через мелкоячеистую сетку, высаждали и дегидратировали ацетоном; порошкообразный продукт сушили при $50^\circ\text{C}/1,33$ кПа до постоянной массы.

По указанному ранее методу определяли сорбционную (обменную) ёмкость и содержание образовавшихся в результате гидролиза и ионного обмена звеньев ВСАК в сополимерах γ -Кр-ПВСАК. Содержание ионогенных групп и звеньев –ВСАК в сополимерах, полученных в результате γ -облучения, превосходит содержание таких групп в сополимере Кр-ПВСАК, полученном при иницировании редокс-системой, что коррелирует с результатами о содержании азота в сополимерах (табл. 4).

Сравнение результатов анализа содержания в сополимерах γ -Кр-ПВСИ привитых макроцепей –ПВСИ и содержания в них после модификации ионогенных структур –ПВСАК свидетельствует о высокой степени завершенности превращения в цепях –ПВСИ до ПВСАК.

Тенденция к уменьшению степени превращения –ПВСИ в сополимерах, подвергшихся большей дозе γ -облучения, может быть обусловлена образованием более плотной сетки межмолекулярных цепей и снижением доступности функциональной группы. Такое отличие наблюдается и в способности к влагопоглощению и набуханию сополимеров γ -Кр-ПВСАК (дозы γ -облучения I, II, III, IV). Влагопоглощение образцов γ -Кр-ПВСАК (II, III, IV) значительно меньше, чем для γ -Кр-ПВСАК (I), что обусловлено меньшим количеством ионогенных групп, а также увеличением количества и уплотнением межмолекулярных мостичных связей.

Полученные гелеобразующие ионогенные сополимеры обладают способностью сорбировать биоактивные агенты, удерживать и выделять их во времени, пролонгированно при контакте с влажной средой. Сорбционная способность сополимеров Кр-ПВСАК была определена не только относительно биоактивных ионов Na^+ , но и в отношении биоактивного соединения (БАС) – триметиланилида диэтиламиноуксусной кислоты, обладающего местноанестезирующим действием [10].

Определение проводили по разработанному ранее методу [7]. В водном растворе БАС с известной концентрацией $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ диспергировали исследуемый образец сополимера и выдерживали при их контакте в течение 24 ч при $20\text{--}22^\circ\text{C}$. О количестве сорбированного и выделившегося из сополимера БАС судили по результатам десорбции БАС в водную среду. Сополимер с сорбированным БАС помещали в бюкс, добавляли фиксированное количество дистиллированной воды, через каждые 24 ч отбирали воду для определения в ней содержания БАС и заливали в бюкс свежую порцию воды. Количество выделившегося БАС определяли с использованием его УФ-спектра при длине волны 240 нм (УФ-спектрофотометр UV-1800). Десорбция исследуемого БАС в количестве, поддающемся определению с помощью УФ-спектроскопии, продолжалась 7 суток. Сорбционная ёмкость исследуемых сополимеров Кр-ПВСАК относительно триметиланилида диэтиламиноуксусной кислоты близка к значениям сорбционной способности в отношении ионов Na^+ (табл. 5).

Полученные результаты определяются возможностью взаимодействия полимер–БАС не только за счет ионогенных групп, но и за счет водородных связей и дисперсионных сил с фрагментом крахмала в сополимере Кр-ПВСАК.

Синтезированные привитые сополимеры полиакриловой или поли-N-винилсукцинаминовой кислот на крахмал обладают высоким уровнем влагопоглощения, способны сорбировать БАС с последующим пролонгированным их высвобождением, что определяет возможность их использования в качестве сорбирующих тампонажных средств биомедицинского назначения.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (гос. задание проект 785.00.X6019).

Литература

1. Дмитриев И.Ю., Иванов В.П., Боброва Н.В., Зоолшоев З.Ф., Курьиндин И.Е., Ельяшевич Г.К. Гибридные гидрогели на основе сшитой полиакриловой кислоты и поливинилового спирта как электроуправляемые искусственные мускулы // Журн. прикл. химии. – 2016. – Т. 89, № 11. – С. 1472–1480.
2. Буянов А.Л., Гофман И.В., Божкова С.А., Сапрыкина Н.Н., Кочиш А.Ю., Нетелько Г.И., Хрипунов А.К., Смыслов Р.Ю., Афанасьев А.В., Панарин Е.Ф. Композиционные гидрогели на основе полиакриламида и целлюлозы: синтез и функциональные свойства // Журн. прикл. химии. – 2016. – Т. 89, № 5. – С. 639–646.
3. Скотникова Д.С., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А. Сорбция ионов металлов сополимерами хитозана с виниловыми мономерами // Журн. прикл. химии. – 2019. – Т. 92, № 5. – С. 599–604.
4. Лаздрин Р.Ю., Чернова В.В., Бабунова М.В., Захаров В.П., Кулиш Е.И. О возможности получения мягких лекарственных форм на основе водных растворов сукцинамида хитозана в присутствии модифицирующих добавок // Журн. прикл. химии. – 2020. – Т. 93, № 1. – С. 74–80.
5. Артохов А.А., Моргачева А.А., Кусков А.Н., Штильман М.И. Биодegradуемые макропористые полимерные гидрогели на основе поливинилового спирта и 2-гидроксиэтилкрахмала // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – № 4. – С. 2–8.
6. Покровская Е.А., Макаров С.В., Аманова А.В., Кудрик Е.В. Получение модифицированного крахмала с использованием системы пероксид водорода-диоксид титана // Журн. прикл. химии. – 2019. – Т. 92, № 11. – С. 1416–1419.
7. Shal'nova L.I., Lavrov N.A. Gel-Forming Compounds on the Basis of Derivatives of (Co)Polymers of N-Vinyl Succinimide and Poly(Vinyl Alcohol) as Biofunctional Sorbents // Polymer Science. Ser. D. – 2019. – Vol. 12, № 1. – P. 96–99.
8. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимидов. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
9. 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.
10. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – 16-е изд. – М.: Новая волна, издатель Умеренков, 2019. – 1216 с.