



## Влияние термообработки на сорбционные свойства хитозанов по данным обращенной газовой хроматографии

Котельникова Т.А.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Москва*

---

### Аннотация

Методом обращенной газовой хроматографии изучена сорбция органических соединений различных классов термомодифицированными хитозанами. Показано, что отжиг при 120°C увеличивает их сорбционный объем и уменьшает специфичность. Метанол и хлороформ по отношению к хитозанам проявляют свойства поверхностно-активных веществ

---

### Введение

Хитозаны – производные природного полисахарида хитина, построенного из остатков N-ацетил-β-D-глюкозамина с 1→4 связями между ними. Получают хитозаны частичным или полным деацетилированием хитина нагреванием со щелочами. Ежегодное пополнение хитина исчисляется десятками миллиардов тонн. Неисчерпаемые запасы хитина и уникальность свойств объясняют неизменный интерес со стороны исследователей, изучающих этот материал и создающих на его основе новые [1, 2].

Сорбционные свойства хитозанов важны не только потому, что эти полисахариды обладают исключительно высокой гидрофильностью и также являются эффективными сорбентами неполярных соединений (белков, красителей, ПАВ) и ионов тяжелых металлов, что делает их перспективными для целей очистки и анализа [1-3]. Сорбция – важнейший этап таких сложных многостадийных процессов как катализ, растворение, набухание, поверхностные химические реакции, транспорт низкомолекулярных веществ через мембраны. Хитозаны могут быть использованы как материал для создания селективно-проницаемых мембран, и знания свойств хитозанов как сорбентов необходимы при решении задач мембранного разделения [4-6].

Сорбционные методы изучения хитозанов, среди которых все более широко используют обращенную газовую хроматографию (ОГХ) [напр.7-9], позволяют получить представление о степени сродства хитозанов к самому широкому кругу веществ, о механизме взаимодействия с ними, описать природу и распределение сорбционных центров, получить информацию о надмолекулярной структуре.

Хитозаны как сорбенты являются носителями химически и геометрически неоднородного поля. В структуре солевой формы хитозана помимо солевых групп присутствуют остаточные ацилы, полуацетальные концевые гидроксилы, гидроксилы пиранозного кольца. Химическая неоднородность увеличивается за счет примесей белков, минеральных кислот, значительного количества сорбированной воды. Высока

неоднородность надмолекулярной структуры хитозанов: имеют место и кристаллические и аморфные области, причем для сорбции доступна главным образом аморфная часть.

Для модификации хитозанов с целью достижения лучших эксплуатационных свойств, уменьшения растворимости и увеличения механической прочности пленок из хитозана достаточно часто используют термообработку. Отжиг солей хитозанов в интервале 50-400°C сопровождается значительными изменениями в структуре полисахарида. При этом удаляется сорбированная вода, происходит дегидратация солевых групп и происходит N-ацилирование аминогрупп, что характерно для хитина, возможно также появление аминогрупп. Уменьшается степень кристалличности, повышается однородность аморфной фазы, увеличивается сшивка макроцепей [4-6].

В настоящей работе продолжено [7,8] изучение сорбционных свойств ацетатов хитозанов и влияния на них термообработки. При этом рассмотрена возможность использования разработанного авторами варианта ОГХ, позволяющего получать воспроизводимые хроматографические характеристики удерживания низкомолекулярных веществ на высоко неоднородных сорбентах [10].

## Эксперимент

Изучены хитозаны, полученные из хитина панцирей криля и панцирей краба, образцы X-550 и X-60. Средняя молярная масса образцов - 550 и 60 КДа, влажность, определенная термообработкой при 120°C, - 9,03 и 10%, степень деацетилирования - 0,87. Хитозаны из раствора в 1,5% водной уксусной кислоте в солевой форме, в форме ацетатов, были нанесены в виде микропленок на зерна инертного носителя Inerton Super при непрерывном перемешивании и вакуумировании. Концентрация полимера в сорбенте, определенная отжигом в муфельной печи при 550°C, составляла 5,9 и 4,8% мас.

Также изучены образцы, отожженные при 120°C, (X-550-120 и X-60-120) в хроматографической колонке в токе гелия в течение 8 час.

Опыты проводили на газовом хроматографе Chrom-5, газ-носитель - гелий, расход гелия 3-6 мл/мин, детектор по теплопроводности, ток моста - 100 Ма. Для каждого сорбата записывали элюативные кривые во всем возможном интервале объема проб до проскока. Через максимумы пиков проводили плавную кривую  $l$ , которая является распределением: высота пика в максимуме,  $h$ , - время удерживания от момента выхода несорбирующегося газа,  $\tau$ , соответствующее этому максимуму. Для каждой точки на этой кривой рассчитывали концентрацию сорбата в полимере  $a$ , и соответствующие ей значения давления пара в газовой фазе  $p$  и удерживаемого объема  $V$  по формулам:  $a = b S_a / M g$ ,  $p = b u h R T / M w$ ,  $V = \tau w g$ , где  $S_a$  - площадь на диаграммной ленте между моментом выхода несорбирующегося газа и частью кривой  $l$  до этой точки,  $b$  - отклик детектора для сорбата при скорости диаграммной ленты  $u$ ,  $M$  - молярная масса сорбата,  $g$  - масса полимера в колонке,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура опыта,  $w$  - расход газа-носителя, приведенный к условиям опыта (10,11). Все хроматографические опыты проводили при температуре 50°C. Перед измерениями образцы кондиционировали в хроматографической колонке в токе газа-носителя при температуре опыта в течение 8 час.

В качестве молекулярных зондов использованы органические соединения различных классов: алканы ( $n$ -гексан -  $n$ -нонан), ароматические углеводороды (бензол, толуол, этилбензол), нормальные предельные одноатомные спирты (метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, пентанол-1), галогенопроизводные углеводородов (хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол).

## Обработка результатов опыта

Изотермы сорбции некоторых гомологов одного ряда органических соединений, представленные в координатах  $a, \text{мкмоль/г}$ -  $p/p_s$ , где  $p_s$  – давление насыщенного пара вещества при данной температуре, совпадают (напр. рис.1).

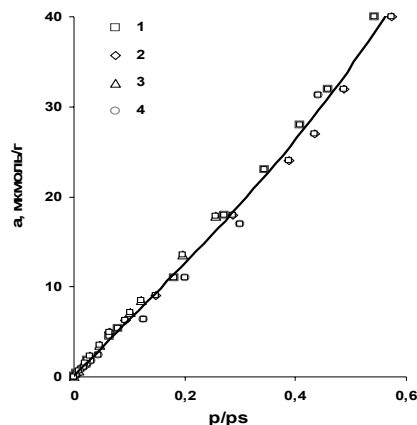


Рис. 1. Изотерма сорбции ароматических углеводородов: толуола (1), этилбензола (2), хлорбензола (3), бензола (4) на хитозане X-60

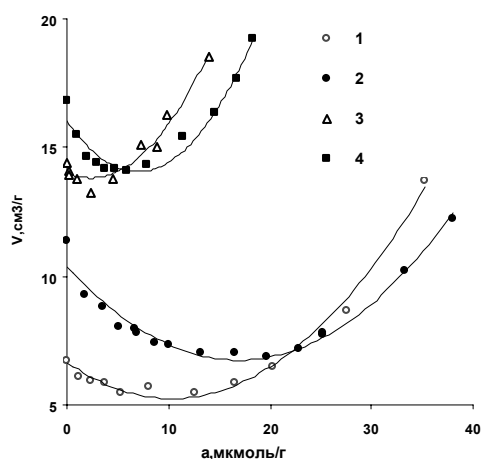


Рис. 2. Зависимость  $V(a)$  *n*-гептана на хитозанах X-550 (1), X-550-120 (2) и *n*-октана на хитозанах X-60 (3) и X-550 (4)

Такое совпадение можно рассматривать как указание на то, что при одинаковом относительном давлении пара сорбатов в газовой фазе образуется одинаковое число сорбционных комплексов на единицу массы сорбента, и сорбируются эти вещества по одному механизму. Если процесс сорбции рассматривать как обратимую равновесную реакцию, то можно считать, что сорбция таких гомологов описывается квазихимическими уравнениями с одинаковой стехиометрией. Очевидно, что такие классовые изотермы более содержательны, и для описания сорбционных свойств и структурных характеристик полисахаридов в данной работе использовали изотермы такого вида.

Зависимость изостерических величин удерживаемого объема от концентрации молекулярного зонда в полисахариде  $V(a)$  также дает представление о процессе сорбции. Так, вид  $V(a)$  *n*-алканов (рис.2) характерен для веществ, которые взаимодействуют с полимером за счет физической адсорбции. Вначале сорбция происходит на наиболее активных центрах, и удерживание велико, затем за счет увеличения доли менее активных центров, принимающих участие в сорбции, удерживание падает. Дальнейший подъем ветви  $V(a)$  связан с образованием полислоев, возможно формирование мениска и далее происходит объемное заполнение полостей свободного объема за счет капиллярной

конденсации, то есть наблюдается тенденция к насыщению сорбента сорбатом. Эта область значений  $a$  позволяет оценить сорбционную емкость полисахарида.

Все изотермы и кривые  $V(a)$  описывают полиномы второй и третьей степени с хорошим приближением ( $R$  до 1). По положению минимума  $V(a)$  (равенство нулю первой производной) и точки перегиба на изотерме (равенство нулю второй производной) оценивали предельную концентрацию единичных комплексов  $a_m$ . В случае физической адсорбции величина  $a_m$  аналогична понятию монослоя в теории БЭТ, с момента достижения  $a_m$  начинается образование полислоев.

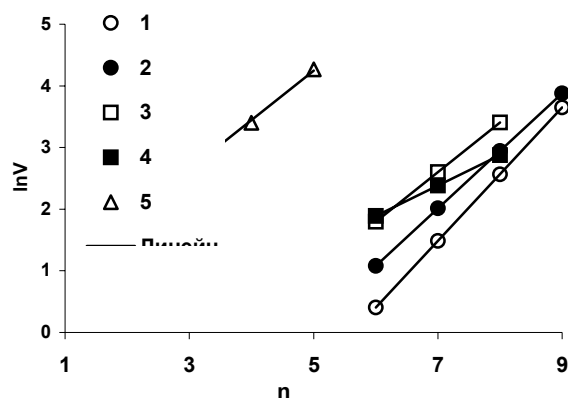


Рис. 3. Зависимость  $\ln V(n)$   $n$ -алканов (1,2) для  $a \rightarrow 0$ , ароматических углеводородов (3,4) и спиртов (5) на образцах X-60 (1,3,5) и X-60-120 (2,4) для  $a=10$  мкл

Из полиномов  $V(a)$  рассчитывали  $V$  для различных степеней заполнения  $a$ . Величина  $V$  для предельно малой концентрации сорбата в сорбенте (область концентраций, к которой традиционно относят характеристики удерживания в хроматографии), соответствует сорбции на первичных наиболее активных сорбционных центрах. Зависимость  $\ln V(n)$ , где  $n$  – число атомов углерода в молекуле гомологов (рис.3), линейна, если механизм сорбции гомологов тождественен. По наклону этой прямой можно оценить теплоту сорбции на метиленовую разность, для  $a \rightarrow 0$  наклон характеризует активность первичных сорбционных центров сорбента по отношению к сорбатам определенной природы. Для всех гомологических рядов также получены уравнения  $\ln V(n)$  для ряда  $a$  во всем интервале заполнений.

## Результаты и обсуждение

Изотермы сорбции  $n$ -алканов на полисахаридах X-60 и X-60-120 вогнуты к оси давлений, а на образцах X-550 и X-550-120 имеют слабо выраженный S-образный характер (рис.4). Такой вид изотерм и вид  $V(a)$  (рис.2) характерен для сорбатов со слабым сродством к сорбенту [11]. Это – ожидаемый результат:  $n$ -гексан –  $n$ -нонан адсорбируются гидрофильными хитозанами за счет неспецифических дисперсионных сил, величину которых определяет средняя молекулярная поляризуемость  $\alpha$ . Поскольку алканы индифферентны к специфике сорбционных центров и сорбция их вызывает минимальное возмущение исходной упаковки цепей, они были использованы как молекулярные зонды для сравнительной оценки свободного объема хитозанов.

Изотермы сорбции насыщенных углеводородов для образца с большей молярной массой в области малых заполнений сорбента сорбатом  $a$  лежат несколько выше, и изотермы термомодифицированных образцов располагаются гораздо выше исходных во всем интервале  $a$ .

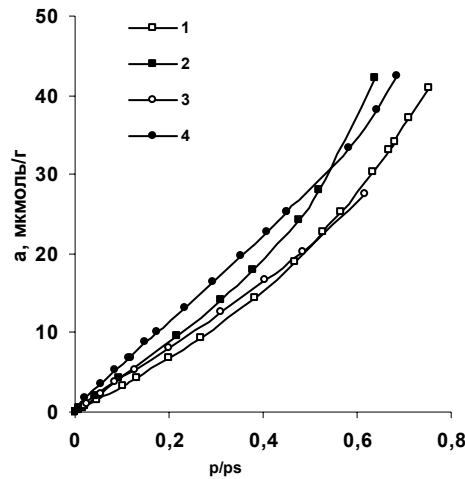


Рис. 4. Изотермы сорбции *n*-алканов на хитозанах X-60 (1), X-60-120 (2), X-550 (3) и X-550-120 (4)

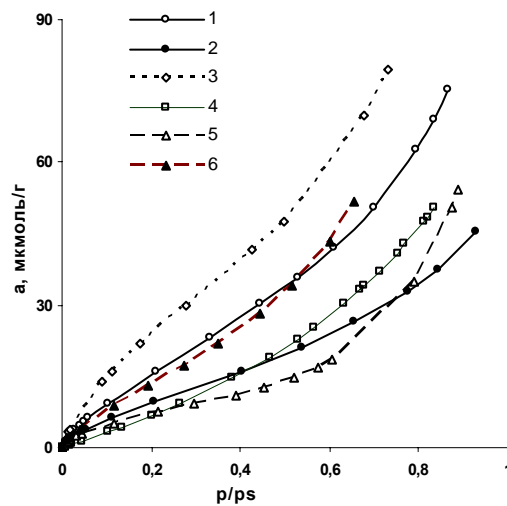


Рис. 5. Изотермы сорбции спиртов этанол-пентанол-1 на хитозанах X-60 (1), X-60-120 (2), X-550 (3), *n*-алканов на хитозане X-60 (4) и пропанола-2 на хитозанах X-60 (5) и X-60-120 (6)

Величина  $a_m$  *n*-алканов для образцов X-60 и X550 составляет  $\sim 2$ -3 и  $\sim 8$ -10 мкмоль/г, соответственно. Значения величин удерживания  $V$  в области малых  $a$  для хитозанов с большей молярной массой выше (рис.2), и подъем ветви  $V(a)$ , указывающий на объемное заполнение полостей хитозана, начинается в области больших концентраций *n*-алканов в полимере.

Отжиг при 120<sup>0</sup>С приводит к некоторому увеличению  $a_m$  для обоих образцов – минимум зависимости  $V(a)$  образца X-60-120 смещается к  $\sim 4$  мкмоль/г, а для образца X-550-120 – к 20 мкмоль/г. Для термомодифицированных образцов практически для всех  $a$  эта зависимость лежит выше  $V(a)$  исходных, и подъем ветви  $V(a)$ , указывающий на объемное заполнение полостей хитозана, начинается значительно позже (рис.2). Это может быть связано с удалением при прокаливании сорбированной воды, уменьшением степени кристалличности и увеличением доли аморфных участков [4-6], а, следовательно, к увеличению свободного объема полимера и увеличением концентрации сорбционных центров.

Зависимость  $\ln V(n)$  *n*-алканов, где  $n$  – число атомов углерода в молекуле гомолога, линейна для всех образцов во всем интервале концентраций сорбата в сорбенте  $a$ , и наклон этой прямой для  $a \rightarrow 0$  несколько выше для хитозана X-60 (рис.3).

Таким образом, анализ характера и взаимного расположения изотерм и корреляций  $V(a)$  и  $\ln V(n)$  позволяет сделать вывод, что хитозаны с большей молярной массой (X-550 и X-

550-120) характеризуются большей сорбционной емкостью чем хитозаны X-60 и X-60-120, и прокаливанию хитозанов при  $120^{\circ}\text{C}$  увеличивает их сорбционную емкость по отношению к *n*-алканам. При этом энергия сорбции алканов на первичных сорбционных центрах хитозана X-60, и прокалывание эту активность центров несколько снижает, что указывает на изменение химической природы сорбционных центров при отжиге сорбента.

Спирты, как полярные молекулярные зонды, сорбируются хитозанами гораздо сильнее *n*-алканов. Основной вклад дают специфические взаимодействия с уже сорбированной водой и с

полярными группами полисахарида (гидроксильные, амино-, ацетильные группы), силу которых определяет величина дипольного момента сорбата  $\mu$ . Классовые изотермы сорбции спиртов этанол – пентанол-1 на этих полимерах в области малых заполнений выпуклы к оси концентраций (рис.5), что закономерно и указывает на высокое сродство полярных спиртов к гидрофильным хитозанам, и располагаются гораздо выше изотерм *n*-алканов. С ростом  $a$  на изотермах спиртов появляется точка перегиба, и скорость сорбции с увеличением равновесного давления растет. Такой вид изотерм, согласно [3] указывает на изменение механизма сорбции по мере увеличения концентрации сорбата в сорбенте, связано образованием полислоев, и, возможно, с включением механизма растворения

На хитозанах с большей молярной массой X-550 и X-550-120 спирты сорбируются лучше, чем на образцах X-60 и X-60-120. Изменение сорбции спиртов на хитозанах при прокалывании полисахаридов определяют два фактора: увеличение свободного объема и уменьшение гидрофильности сорбата.

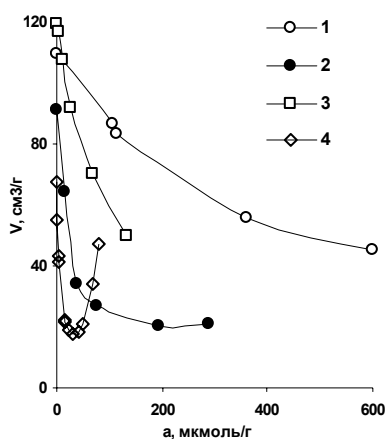


Рис. 6. Зависимость  $V(a)$  метанола на хитозанах X-60 (1), X-60-120 (2), X-550 (3), пропанола-1 на хитозане X-550 (4)

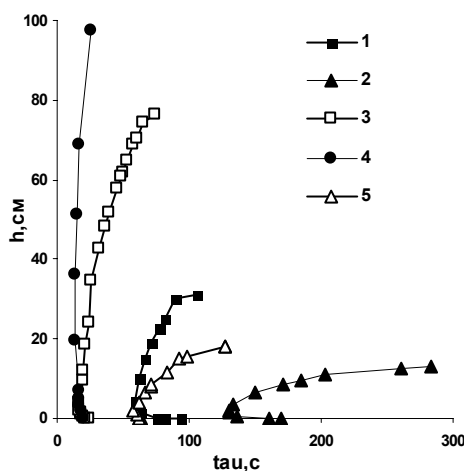


Рис.7. Кривые распределения  $h$ - $\tau$  толуола (1), этилбензола (2), *n*-гептана (3), бензола (4) и *n*-октана (5) на хитозане X-60

Прокаливание, несмотря на увеличение сорбционного объема, приводит к уменьшению сорбции спиртов (рис.5). Концентрация сорбционных центров полисахаридов, способных к специфическим взаимодействиям со спиртами, у хитозанов из панцирей крыля, X-550 и X-550-120 составляет 40 и 30 мкмоль/г. У полисахарида из панцирей краба, X-60 и X-60-120, она меньше – 20-25 и 15 мкмоль/г. Таким образом хитозаны с меньшей молярной массой характеризуются меньшей гидрофильностью. Необходимо отметить, что термомодифицированные образцы сохраняют на своей поверхности достаточно высокую концентрацию специфически сорбирующих центров, то есть сохраняют достаточно высокую гидрофильность. Следовательно, процесс N-амидирования хитозанов при 120°C проходит в незначительной мере, и падение специфичности можно отнести, главным образом, за счет удаления сорбированной воды, а не структурной. Возможно поэтому отожженные при этой температуре пленки из ацетата хитозана сохраняют свою растворимость в воде.

Вид зависимости  $V(a)$  для спиртов указывает, что в области исследованных концентраций хитозаны сорбируют спирты этанол – пентанол-1 ограниченно, и в области малых  $a$  реализуется механизм физической адсорбции. Это подтверждает то, что разветвленный пропанол-2 сорбируется исходными хитозанами значительно слабее линейного изомера, хотя их значения  $\mu$  очень близки ( $\mu$  для пропанола-1 и пропанола-2 составляют 1,64 и 1,68 D, соответственно [13]) за счет того, что при адсорбции пропанол-2 контактирует с поверхностью меньшим числом точек. Также как и линейные изомеры пропанол-2 лучше сорбирует хитозан X-550, обладающий большим свободным объемом и концентрацией специфически сорбирующих центров. Однако, прокаливание в отличие от линейных спиртов, увеличивает сорбцию пропанола-2 (рис.5), то есть прокаленные образцы сорбируют этот спирт лучше исходных.

Метанол по своим характеристикам удерживания из гомологического ряда выпадает. Его изотермы располагаются гораздо выше изотерм гомологов для всех хитозанов, и точки перегиба на них не наблюдаются. На кривой  $V(a)$  отсутствует подъем ветви, указывающий на объемное заполнение полостей свободного объема хитозана метанолом (рис.6), и на прямую  $\ln V(n)$  более тяжелых гомологов значения  $\ln V$  метанола не ложатся, а располагаются гораздо выше для всех  $a$ . Очевидно, что механизм сорбции метанола отличен от такового для его гомологов. Накопившись в местах первичной сорбции он активно влияет на структуру полисахарида, раздвигает цепи полимера, и в процессе сорбции создает новый объем, поэтому тенденции к насыщению хитозана этим спиртом не наблюдается. Следует ожидать, что хитозаны в метаноле будут набухать. В отличие от более тяжелых гомологов, метанол лучше сорбируется образцом с меньшей молярной массой, X-60, возможно за счет меньшей плотности аморфной части. Прокаливание хитозанов приводит к снижению сорбции этого спирта, более значительному, чем для спиртов этанол-пентанол. Это снижение следует отнести не только за счет уменьшения концентрации первичных гидрофильных центров, но и за счет увеличения сшивки макроцепей.

Ароматические углеводороды как неполярные (бензол), так и слабо полярные (толуол и этилбензол) удерживаются гидрофильными хитозанами гораздо сильнее  $n$ -алканов с тем же числом атомов углерода в молекуле (близкой поляризуемостью), и почти также сильно, как полярные спирты. Это очевидно уже из кривых распределения  $h$ - $\tau$  и изотерм (рис.7,8)). Изотерма ароматических углеводородов по характеру близка к изотерме алканов (вогнута к оси давлений, не имеет точки перегиба), но расположена значительно выше и практически находится на одном уровне с изотермой спиртов этанол – пентанол-1. Это возможно не только за счет специфических взаимодействий  $\pi$ -электронов ароматического ядра с полярными группами полисахаридов. Важным фактором является также геометрическое подобие ароматического ядра аренов и пиранозного цикла сахаридов, благодаря которому при соответствующей ориентации молекул бензола и его гомологов относительно сорбционных фрагментов полимера удерживание должно быть значительнее. В данном случае это обстоятельство проявляется в том, что на изотерму ароматических углеводородов ложится изотерма хлорбензола, а зависимость  $V(a)$  хлорбензола очень близка к таковой для этилбензола. Значение дипольного момента хлорбензола намного выше  $\mu$  этилбензола (1,69 и 0,59D), а значения их поляризуемости близки (13,2 и 14,36Å<sup>3</sup>) [13],

следовательно, сорбция ароматических углеводородов происходит в основном за счет неспецифических сил. Ее значительность обусловлена выгодной ориентацией ароматических молекул относительно сорбционных фрагментов полисахарида, а, следовательно, пиранозные кольца доступны для такого взаимодействия. При этом природа заместителя в молекуле арена, расположенного аксиально относительно плоскости ароматического ядра, маловажна, так как в сорбционном комплексе удалена от поверхности сорбента.

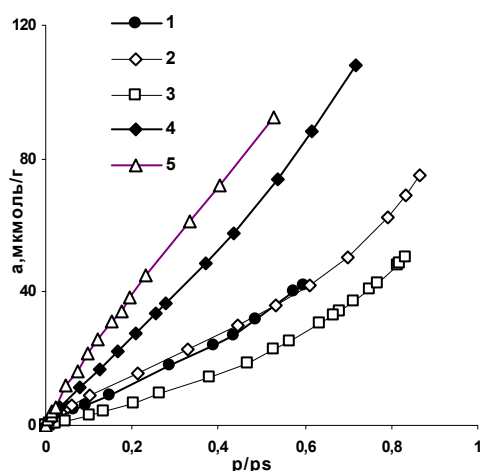


Рис.8 Изотермы ароматических углеводородов (1), спиртов этанол-пентанол-1, (2), *n*-алканов (3),  $\text{CCl}_4$  (4) и  $\text{CHCl}_3$  (5) на хитозане X-60

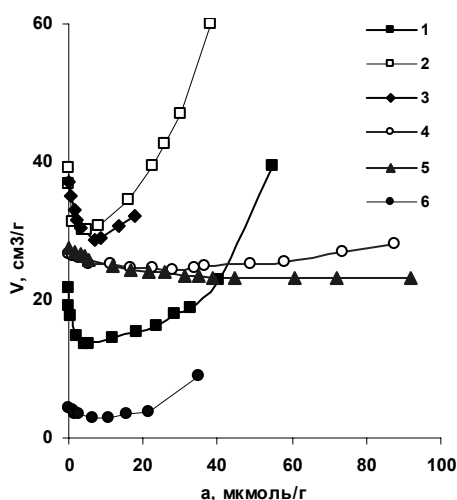


Рис.8. Зависимость  $V(a)$  толуола (1), этилбензола (2), хлорбензола (3),  $\text{CCl}_4$  (4),  $\text{CHCl}_3$  (5) и бензола (6) на хитозане X-60

Характер зависимости  $V(a)$  для ароматических углеводородов на хитозане X-60 такой же как и для *n*-алканов. Термообработка этого образца при  $120^\circ\text{C}$  вызывает некоторое увеличение значений  $V$  для бензола, незначительное падение для толуола и сильное падение этой величины для этилбензола. Корреляцию  $\ln V(n)$  для исходного образца X-60 и прокаленного X-60-120 описывают линейные уравнения :  $\ln V=0.8047n-3.032$  ( $R=0.9999$ ) и  $\ln V=0.4927n-1.0661$  ( $R=0.9996$ ). Уравнения приведены для  $a \approx 10$  мкмоль/г, заполнения соответствующего началу подъема ветви  $V(a)$ . То есть гомологи на обоих образцах сорбируются по одному механизму, но прокаливание приводит к значительному снижению энергии сорбции на метиленовую разность. На это указывает уменьшение наклона этой прямой почти вдвое. Таким образом, отжиг хитозана при  $120^\circ\text{C}$  не только удаляет сорбированную воду и увеличивает сорбционный объем, но и вызывает структурные перестройки, приводящие к изменению химии сорбционного поля.



Четыреххлористый углерод и хлороформ сорбируются гораздо сильнее, чем другие молекулярные зонды (рис.7 и 8), хотя слабее метанола. В области малых заполнений, близких к нулевому, значения  $V$  для этих зондов одинаковы. Это закономерно, если предположить, что при этом реализуется механизм физической адсорбции, и молекулы сорбатов ориентированы относительно поверхности тремя атомами хлора, и в сорбции принимают участие одинаковое число сорбционных центров. Но далее с увеличением  $a$  для  $CCl_4$  наблюдается тенденция к насыщению, а  $CHCl_3$  начинает проявлять свойства поверхностно активного вещества, активно влияет на полисахарид, раздвигает полимерные цепи, создавая при этом новые сорбционные центры. То есть здесь проявляется тот же механизм взаимодействия с хитозанами, что и для метанола, и также как в метаноле в хлороформе хитозаны должны набухать.

Принципиально различны и изотермы этих хлорзамещенных алканов. Если изотерма  $CCl_4$  вида  $a(p/p_s)$  имеет слабовыраженный S-образный характер, ее описывает полином третьей степени вида  $a=114,2x^3 - 70,316x^2 + 141,78x + 0,239$  ( $R=1$ ), то изотерма  $CHCl_3$  выпукла к оси концентраций, точки перегиба не имеет, ее описывает полином второй степени вида  $a=-60,376x^2 + 202,65x + 1,1877$  ( $R=0.9960$ ). Прокаливание полисахарида увеличивает его сорбционную емкость по отношению к хлорпроизводным алканов.

Представленные данные находятся в соответствии с результатами, полученными методом электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, перапарации [4-6].

Автор благодарит доктора химических наук Агеева Евгения Петровича, доктора химических наук Иванова Владимира Александровича за участие в обсуждении результатов и написании статьи и доктора химических наук Вихореву Галину Александровну за предоставление исходного материала.

## Список литературы

1. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение. Под ред. Скрябина К.Г. М.: Наука, 2002. 364 с.
2. Muzzarelli R.A.A., «Chitin», Oxf.-N.Y., 1977.
3. Majeti N.V., Ravi Kumar. A review of chitin and chitosan application. // *Reactive & Functional polymer*. 2000. V.46. P.1-27.
4. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С., Матушкина Н.Н., Чайка Е.М., Яминский И.В. Получение и свойства пленок хитозана и пленок полиэлектролитных комплексов хитозана и карбоксиметилхитина. // *Высокомолек. соед. А*. 1998. Т.40. №7. С.1198.
5. Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Зоткин М.А., Матушкина Н.Н., Герасимов В.И., Зезин С.Б., Оболонкова Е.С. Структура и транспортные свойства хитозановых пленок, модифицированных термообработкой. // *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т.46. №12. С. 2035-2041.
6. Зоткин М.А., Вихорева Г.А., Кечежян А.С. Термомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами. // *Высокомолек. соед. Б*. 2004. Т.46. №2. С.359.
7. Котельникова Т.А., Агеев Е.П., Смирнов М.А., Вихорева А. Изостерические хроматографические характеристики удерживания n-алканов и спиртов на хитозанах различной молекулярной массы. // «Яльчик –2003». X Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик -Казань. 2003. 30 июня – 5 июля. Сборник статей. Выпуск X. Часть 2. С.226-230.
8. Котельникова Т.А., Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Смирнов М.А. Сорбционные свойства хитозанов по данным обращенной газовой хроматографии. // *Материалы Y11 международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана»*. Санкт-Петербург – Репино. 2003. 15-18 сентября. Сборник статей. Изд-во ВНИПО, Москва. С.323-326
9. Колядина О.А., Муринов К.Ю., Муринов Ю.И. Термодинамические характеристики сорбции спиртов на хитозане. // *Журн. физич. химии*. 2002. Т.76. №5. С.905-908.

- 
10. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. Сорбционные свойства некоторых полимерных материалов по данным нелинейной газовой хроматографии.// Высокомолек. соед. 2002. А. Т.44. №8. С.1433-1443.
  11. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия. 1987.
  12. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органического соединения. М.: Мир. 1968. С. 229.
  13. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.В. и др. Л.: Химия, 1971.Т.1.