

На правах рукописи

ОРЕХОВ АНТОН СЕРГЕЕВИЧ

**СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО  
КОМПЛЕКСА В МУЛЬТИСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ  
ПОЛИСАХАРИДОВ**

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019 г.

Работа выполнена в лаборатории электронографии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

**Научный руководитель:**

**Клечковская Вера Всеволодовна**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории электронографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

**Научный консультант:**

**Кононова Светлана Викторовна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза высокотермостойких полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН.

**Официальные оппоненты:**

**Асланов Леонид Александрович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

**Александров Анатолий Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой экспериментальной и технической физики ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет».

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», физический факультет.

Защита состоится « » 2019 года в часов минут на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, а также на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <http://www.crys.ras.ru>.

Автореферат разослан

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

кандидат физико-математических наук

Фролов К.В.

Если вы хотите понять функционирование,  
исследуйте структуру.

Френсис Крик

## Общая характеристика работы

### **Актуальность исследования**

В настоящее время потребность промышленности в экономичных процессах разделения, связанных с получением на одном из этапов высокочистых веществ, растет и инициирует разработку инновационных мембранных технологий для решения сложных разделительных задач, таких как абсолютирование этанола, разделение смесей толуола и гептана или смесей изомеров и др.

Следует отметить, что в последнее десятилетие внимание исследователей привлекают полиэлектролитные комплексы – особое семейство полимерных соединений, образующихся при смешении водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов за счет кооперативного электростатического связывания поликатионов с поланионами. Привлечение арсенала современных физических и физико-химических методов, обычно используемых для изучения макромолекул в растворе (светорассеяние, аналитическое ультрацентрифугирование, вискозиметрия, гельпроникающая хроматография и т.д.) позволило доказать существование полимерных дуплексов и определить критерии их образования. Одним из важных направлений, где используются полиэлектролитные комплексы, является создание первапорационных разделительных мембран на основе природных и синтетических полимеров. Показано, что существуют результативные способы получения самоорганизующихся диффузионных слоев путем формирования интерполимерных комплексов на стадии пленкообразования, и первапорационные мембранны, содержащие интерполимерные комплексы в составе диффузионных слоев, отличаются высокой производительностью и селективностью при выделении полярных жидкостей, в первую очередь, воды из сложных органических или водно-органических смесей.

Данные свойства свидетельствуют о больших перспективах их использования при разработке инновационных технологий разделения. Работы в этой области показали, что целый ряд факторов - химическая структура полимеров, местоположение и количество взаимодействующих групп, состав комплексов, условия получения и последующей обработки материалов – могут оказывать определяющее влияние на транспортные свойства мембран. Однако проблема целенаправленного выбора как исходных полимеров, так и технологии их формирования не решена окончательно, поскольку связана с необходимостью развития новых подходов к созданию технологически простых методов управления структурно-морфологическими характеристиками мембранны. Поэтому на сегодня спектр разработанных (используемых) эффективных мембран, характеризующихся высокой селективностью в процессах разделения пенетрантов, близких по своим физико-химическим свойствам, ограничен.

Настоящая работа была нацелена на решение задачи получения как можно более подробных данных о структурных характеристиках полислойных полимерных композитов для визуализации их морфологических особенностей и выявления структурных перестроек в процессе формования полислойного образца и в процессе первапорационных экспериментов. В качестве объектов для исследования в данной работе были выбраны модельные полислойные пленки, перспективные для создания первапорационных мембран типа «симплекс», формируемые на основе слоев хитозана и различных природных полисахаридов и включающие полиэлектролитные комплексы (**ПЭК**).

**Степень разработанности.** Вопрос о направленном изменении морфологии, плотности и эффективной величины свободного объема в полимерных слоях вблизи твердой поверхности затрагивался ранее в связи с широким спектром приложений, в том числе и с необходимостью получения композиционных материалов типа полимер-полимер с заданными физико-химическими свойствами. На примере гребнеобразных полимеров было показано, что формирование тонких пленок на поверхности микропористой мембранны из другого полимерного материала приводит к образованию мембран, транспортные свойства которых отличаются от свойств полимера в массе. Обнаружено, что изменение надмолекулярной организации может происходить в случае выбора оптимальных технологических условий на стадии формирования полимерной пленки из раствора в результате полива последнего на поверхность другой полимерной пленки. Предполагается, что образующиеся при этом на контактной границе самоорганизующиеся структуры ПЭК могут определять селективные свойства мембранны.

С помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК спектроскопии в режиме МНПВО, а также анализа диффузионных и теплофизических свойств композиционных мембран были сделаны выводы о наличии упорядоченных структур в тонких пленках полифторамилакрилата композиционной мембранны полифторамилакрилат/полиамидоимид. Анализ результатов исследований совокупностью перечисленных выше физических методов позволяет предположить, каким образом полимерные молекулы полифторамилакрилата располагаются в тонком диффузионном слое мембранны. Тем не менее, прямых доказательств формирования интерполимерного комплекса в диффузионном слое в литературе не встречается.

Таким образом из-за значительных трудностей в изучении прямыми физическими методами такого рода полимерных композитных систем многие выводы об изменении «конформационных» или других структурных характеристик полимеров в композитной пленке в большинстве случаев требуют дополнительных подтверждений. Следует отметить, что применение рентгеновских и ИК - спектроскопических стандартных методов не позволяет дифференцированно изучить структуру тонких слоев  $\leq$  микрона. Практика показывает, что рентгеновские исследования тонкопленочной композиционной мембранны на обычных дифрактометрах с минимальным углом падения пучка ( $\theta \sim 2^\circ$ ), даже при съемке на отражение, не дают возможность определить структуру диффузионного слоя толщиной менее 5 мкм, т.к. дифракционная картина характеризует мультислойную структуру образца в целом ( $\sim 150$  мкм).

Огромное количество работ посвящено изучению процессов взаимодействия хитозана (**ХАН**) с полианионами при использовании различных способов комплексообразования. Для этих исследований применяются методы турбодиметрии, калориметрии, флуоресцентной поляризации и др., что позволяет изучить влияние величины pH и молекулярной массы ХАН на уровень стабильности образуемых ими комплексов с белками (производными коллагена), ДНК, а также с синтетическими поликислотами, ИК-спектроскопические данные подтверждают факт образования ионных и ковалентных сшивок (связей) в полиэлектролитных комплексах. Отмечается, что на структурные характеристики ПЭК влияет не только степень дезацетилирования хитина при образовании хитозана, но и его конформационное строение и, как следствие, взаимное расположение функциональных групп полимеров, участвующих в формировании комплекса.

**Цель настоящей работы** – детальное изучение структурно-морфологических характеристик полислойных композитных пленок хитозана с природными полианионными полисахаридами и первапорационных мембран на их основе.

Основными задачами исследования являлись:

1. Формирование комплекса методов для структурной характеризации полимерных мультислойных пленок.
2. Исследование морфологии и структуры поверхностей композитов и пленок исходных полимеров методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.
3. Разработка способов препарирования полислойных образцов для изучения структурных изменений, происходящих на межфазных границах мультислойной мембранный системы (методики приготовления поперечных сколов полислойных пленок и отмывания одного из слоев композита для изучения сформированного промежуточного ПЭК слоя).
4. Разработка и использование дополнительных методик для исследования слоистой структуры композитов методом низковольтной сканирующей электронной микроскопии (получения качественных РЭМ - изображений и оптимизация экспериментальных параметров для аналитического анализа каждого из слоев).

**Научная новизна.** Разработаны новые методические подходы к получению электронно-микроскопических экспериментальных данных от полимерных пленочных систем, являющихся крайне чувствительными к электронному облучению. Впервые методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции подтверждено и визуализировано наличие слоя полиэлектролитного комплекса в полислойных композитах. Показано, что микроструктура и толщина слоя полиэлектролитного комплекса существенно влияет на селективность диффузионной мембраны. Обнаружено, что процесс формирования (самоорганизации) ПЭК-слоя сопровождается упорядочением в укладке молекул хитозана и показана существенная роль кристаллического хитозана в высокой селективности первапорационной мембраны.

**Теоретическая и практическая значимость.** Структурные результаты, полученные в представленной работе, расширяют возможности по созданию мультислойных мембранных композитов за счет контролируемого процесса формирования полиэлектролитного комплекса

как промежуточного слоя. Разработанные методики изучения слоистых полимерных систем, чувствительных к воздействию пучка ускоренных электронов, могут быть применены и для других композитных полимерных полислойных систем, состоящих из разных типов полимеров.

Показано, что при формировании полиэлектролитного комплекса инициируется кристаллизация хитозана, который препятствует избыточному набуханию первапорационной мембранны и, следовательно, потере селективности. На основе полученных данных были разработаны высокоселективные мембранны, которые показали наилучшие характеристики при разделении смесей пропан-толуол / водная смесь (до 100 мас. % воды в пермеате) и вода / этанол (до 98 мас. % воды в пермеате).

**Методология и методы исследования.** Структурные исследования проводились с применением методов: рентгеновской дифракции\рефлектометрии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Измерение степени селективности и анализ свойств мембранны проводились с помощью метода первапорации.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Комплекс методов структурного исследования, включающего электронную микроскопию и рентгеновскую дифракцию, позволяет провести анализ строения сложных многослойных полимерных мембранны. Предложенные в работе подходы открывают новые возможности для определения вклада каждого слоя мембранны в первапорационные свойства, определение локальной кристаллизации, а также прослеживание модификации полимеров до и после первапорационных испытаний.
2. В процессе формирования слоя полиэлектролитного комплекса вследствие электростатического взаимодействия образуются «узлы» полимерной сетки. Микроструктура ПЭК слоя зависит от степени замещения ионогенными группами мономерных звеньев полимеров.
3. Применение низко-ускоряющей электронной микроскопии для исследования многослойных полимерных систем требует предварительного расчета зависимости коэффициента выхода вторичного излучения от энергии падающих электронов. Определение условий нейтрального заряда образца позволяет повысить разрешение РЭМ изображений и изучать границы раздела близких по строению и элементному составу полимеров.
4. Формирование полиэлектролитного комплекса на границе гель хитозана – раствор полианиона инициирует самосборку цепей хитозана с образованием кристаллических безводной и гидратированной модификаций, описывающихся в рамках ромбических элементарных ячеек с параметрами:  $a = 8.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.0 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.25 \text{ \AA}$ , и  $a = 8.24 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.48 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.39 \text{ \AA}$ .

**Личный вклад автора.**

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены лично соискателем: анализ литературы, исследования структуры композитов, разработка методик исследования, обработка результатов измерений образцов, проведенных методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Автор провел моделирование взаимодействия

электронного излучения с полислойным полимерным образцом для оценки достоверности определения толщины полиэлектролитного слоя. Принимал непосредственное участие в анализе полученных результатов и подготовке статей.

### **Апробация результатов работы**

По теме диссертации опубликовано 8 научных работ в высокорейтинговых журналах, входящих в перечень ВАК и цитируемых в Web of Science, а также 16 тезисов докладов в материалах международных и российских конференций:

8-th и 9-th International Symposium «Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах» (St. Petersburg, 2014, 2017), XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2015), XXV, XXVI Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2014, 2016), Седьмая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» (Москва, 2017), Electron Crystallography School Introduction to electron diffraction tomography (Darmstadt, Germany, 2014), XXVI Российской конференция по электронной микроскопии и 4-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованияхnanoструктур и наноматериалов» (г. Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016г.), 10-я, 11-я и 15-я Курчатовские междисциплинарные молодежные научные школы (г. Москва, 2012, 2013, 2017), Первый российский кристаллографический конгресс “От конвергенции наук к природоподобным технологиям” (г. Москва, 2017); 24 Congress and General Assembly of IUCr (г. Хайдарабад, Индия, 2017). Международная конференция "Экстракция и мембранные методы в разделении веществ", (г. Москва, 3 декабря 2018 г), 29th International Carbohydrate symposium. Lisboa, Portugal. -14th-19th July. Books of abstracts. -2018.

Результаты работы докладывались на молодежных и общем конкурсах научных работ Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН (1 премия 2018 г.). Работа была поддержана грантом РНФ 16-19-10536.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа изложена на 138 страницах и содержит 65 рисунков, 6 таблиц и 141 источник литературы. Структура изложения включает введение, литературный обзор (глава 1), описание используемых методик (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), обсуждение результатов (главы 4 и 5), заключение, список сокращений и список литературы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** содержится обоснование актуальности проблемы исследования, научной новизны и практической значимости работы. Сформулированы основные цели, задачи исследования и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** диссертации представлен анализ литературных данных по методам исследования структуры полимерных систем, способам формирования полиэлектролитных комплексов, дан обзор по полиморфным модификациям хитозана и его комплексов с различными кислотами. Рассмотрены используемые способы исследования композиционных

мембранных систем, в том числе методы электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

**Вторая глава** – экспериментально-методическая. В ней описаны изучаемые материалы, способы формирования композитных полислойных пленок, а также способы пробоподготовки образцов для исследования методами электронной микроскопии. Описаны методы исследования и использованное оборудование: рентгеновская дифракция на дифрактометрах (ДРОН-3М, ДИФРЭЙ, Rigaku Miniflex 600); просвечивающая (Titan 80-300 Cs-corrector) и растровая (Quanta 3D, Scios, Versa 3D) электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ) и метод исследования свойств мембран – первапорация.

Особое внимание уделено методу низковольтной растровой электронной микроскопии, поскольку основными проблемами при исследовании структуры полимеров являются накопление заряда на поверхности образцов и возможное нарушение структуры при взаимодействии образца с пучком электронов, ускоренных при напряжениях более 5 кэВ. Рассмотрены теоретические и экспериментальные аспекты эмиссии вторичных электронов. Показано, что вкладом основного электронного и фононного возбуждений в эмиссию вторичных электронов можно пренебречь и что при низких ускоряющих напряжениях падающего пучка может возникнуть ситуация, когда на поверхности образца возникает нулевой заряд. Поиск такой энергии и является ключевой задачей в низковольтной растровой микроскопии при исследовании полимерных систем. Поэтому все традиционные методы являются эмпирическими (или полуэмпирическими). В описании полуэмпирической модели учитываются составные элементы образца, молекулярные связи, плотность (пренебрегая проводимостью полимеров).

**В третьей главе** рассматриваются проблемы, возникающие при электронно-микроскопическом анализе слоистых полимерных материалов – это искажения изображений от исследуемых поверхностей вследствие накопления заряда на образце, слабый взаимный контраст изображений индивидуальных полимерных слоев, неустойчивость полимерных материалов к воздействию высокоэнергетических электронов зонда. Применение электронной микроскопии для исследования структуры таких материалов требует разработки специальных методических подходов к их анализу с учетом химической структуры исследуемых материалов. Исследуемые модельные пленки на основе природных полисахаридов, перспективные для формирования первапорационных мембран, оказались чувствительны к энергии электронного пучка, что делает возможным проведение надежной характеризации их структуры только при низких ускоряющих напряжениях (до 2 кэВ). Следует отметить, что при анализе межслоевых границ в слоистых полимерных композитах возникает необходимость поиска решений двух типов задач: 1 - получение структурной информации о межслоевой границе полимеров с близким элементным составом, имеющих различие в химической структуре молекул и 2 – получение структурной информации о межслоевых границах полимеров с разным элементным составом.

Примером задачи первого типа в настоящем исследовании являлся анализ полимерных пленок композиции хитозан/полианион с карбоксильными группами: альгиновая кислота (АГ) и гиалуроновая кислота (ГУН) (Рис.1 б, д). Для уточнения положений границ раздела полимерных слоев необходимо было изыскать возможность усиления их взаимного контраста на электронно-микроскопических изображениях. Эта задача была решена применением нового подхода к условиям анализа образца, позволившим максимально сохранить интенсивность сигнала от вторичных электронов, генерируемых образцом при падении на него электронов зонда.

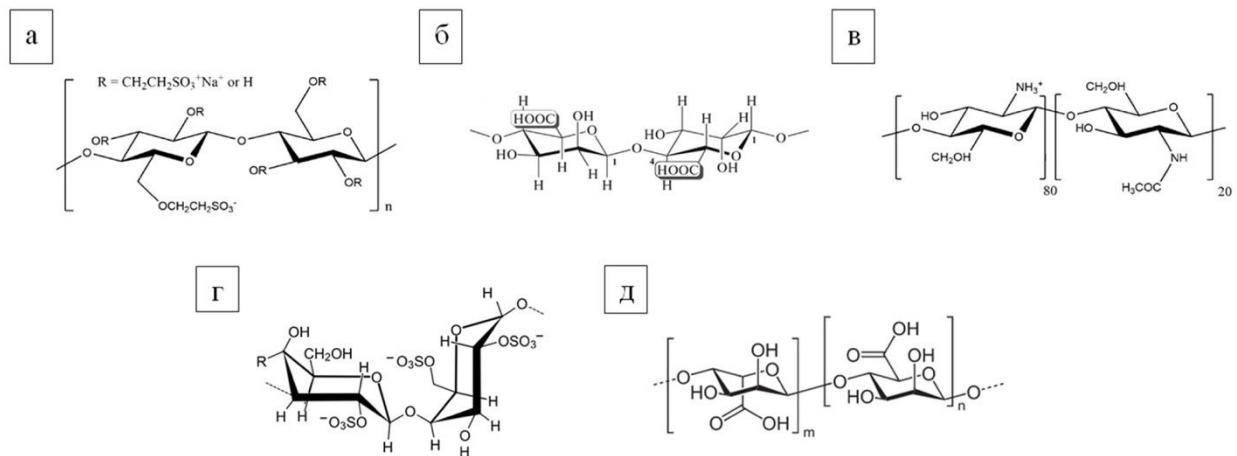
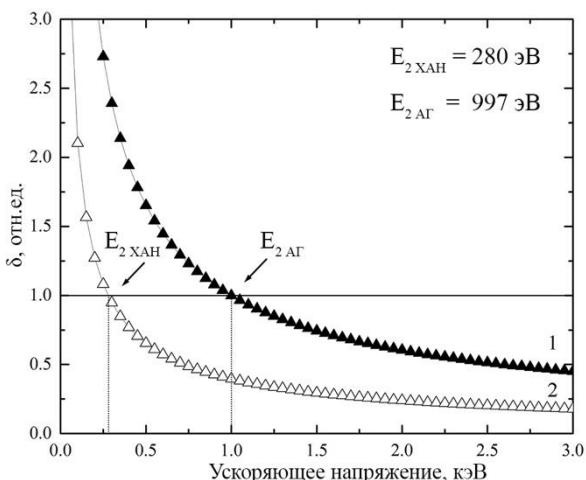


Рис.1. Химические формулы полимеров для формирования модельных мембран: а - сульфоэтилцеллюлоза (СЭЦ), б - гиалуроновая кислота (ГУН), в - хитозан (ХАН), г - каррагинан (КАР) и д - альгиновая кислота (АГ).

Используя формулу Деккера:

$$\left(\frac{\delta}{\delta_m}\right) = 1.11 \left(\frac{E}{E_m}\right)^{-0.35} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3 \left(\frac{E}{E_m}\right)^{1.35} \right] \right\} \quad (1)$$

можно рассчитать условия, когда при минимальном взаимодействии электронов зонда с образцом будет формироваться максимальная интенсивность вторичного излучения. Здесь  $\delta_m$  – максимальное количество излученных вторичных электронов на один падающий электрон при

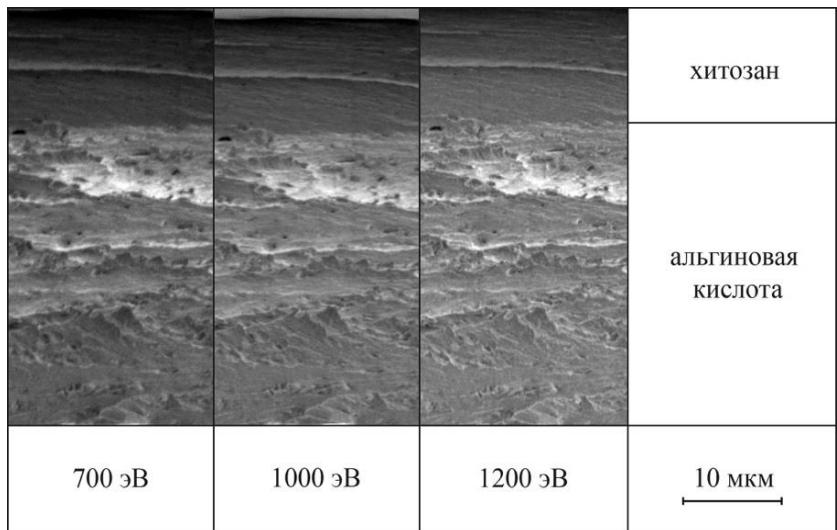


ускоряющем напряжении  $E_m$ . На рис.2 показан график зависимости эмиссии вторичных электронов от ускоряющего напряжения для хитозана и альгиновой кислоты.

Рис.2. График зависимости выхода вторичного излучения от энергии падающего пучка для хитозана ( $\Delta$ ) и альгиновой кислоты ( $\blacktriangle$ ).

Для композитных полимерных образцов можно получить различный заряд для каждого слоя и, таким образом, добиться усиления взаимного контраста (Рис.3).

Рис.3 РЭМ - изображения границы раздела в композите ХАН/ПЭК/АГ, зарегистрированные при ускоряющих напряжениях 700, 1000 и 1200 эВ



На Рис.4 показано, как меняется контрастность на границе раздела поперечного скола ХАН/ПЭК/АГ в зависимости от ускоряющего напряжения. Видно, что в представленном интервале ускоряющих напряжений 1.2 – 0.7 кэВ интенсивность, соответствующая слою АГ, практически не меняется (условия эксперимента соответствуют нейтральному или положительному заряду на его поверхности). Изменения, наблюдаемые для слоя ХАН, могут быть связаны с его отрицательным зарядом. Наблюдаемый размытый пик на кривых интенсивности в области границы раздела разноименно заряженных полимеров ХАН и АГ (шириной  $\leq 1$  мкм) очевидно визуализирует ПЭК-слой, свидетельствуя об изменении в этой области состава и перестройке структуры.

Реализация такого подхода к выбору ускоряющего напряжения позволяет управлять взаимным контрастом полимерных слоев, выявлять межслоевую границу и ее характерные особенности.

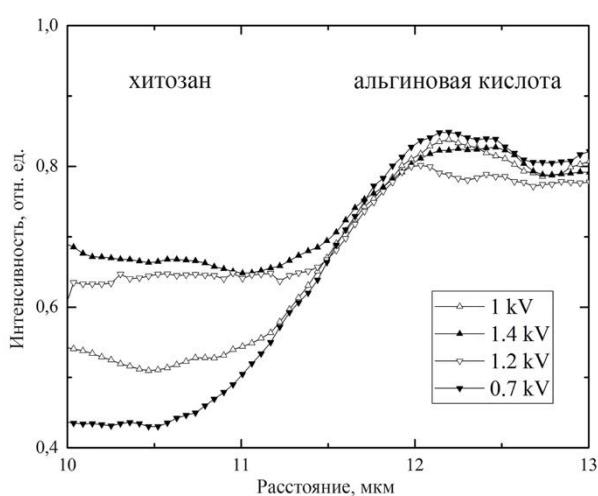


Рис.4. График распределения относительной интенсивности сигнала на РЭМ изображениях вблизи границы раздела в образце ХАН/ПЭК/АГ, в зависимости от ускоряющего напряжения.

На Рис.5 приведены изображения поперечных сколов пленок ХАН/ПЭК/АГ, полученные при ускоряющем напряжении 1 кэВ, ток пучка 86 пА при разных схемах эксперимента. Для анализа образа применялась схема с использованием диэлектрического и

проводящего скотчей. Сохранение объема вторичного излучения при облучении образца позволило добиться значительного увеличения взаимного контраста полимерных слоев на изображении композита.

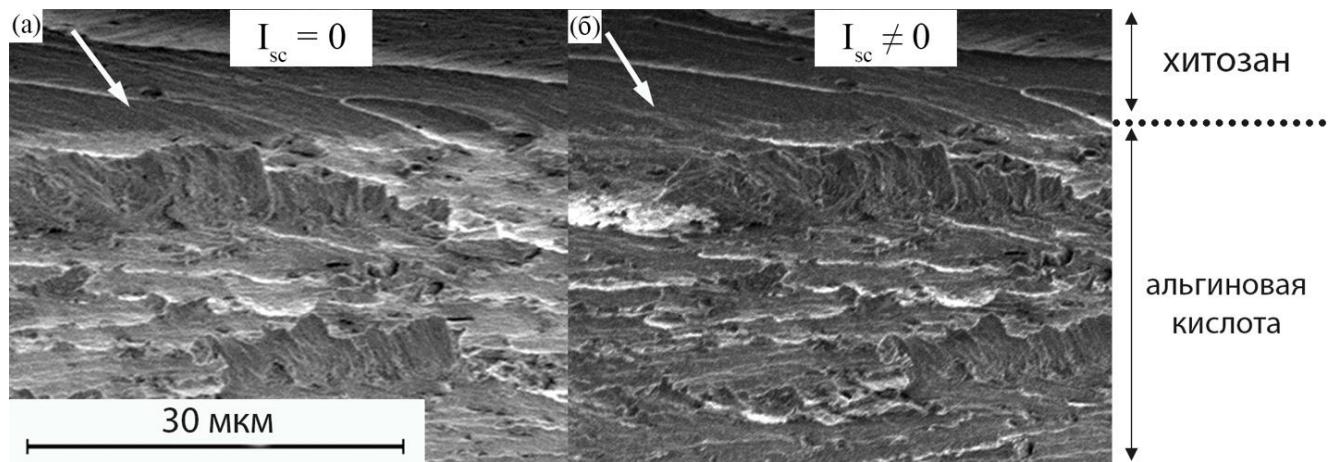


Рис. 5. РЭМ - изображения (ускоряющее напряжение 1 кэВ, ток пучка 86 пА) поперечного скола композитной пленки ХАН/ПЭК/АГ, полученных с использованием диэлектрического (а) и проводящего (б) скотчей. Стрелки указывают на границу раздела в композите.

Для решения второго типа задач - получение структурной информации о межслоевых границах полимеров с разным элементным составом – использовалась схема снятия заряда с образца с помощью микроманипулятора (Рис.6) для последующего проведения энергодисперсионного микроанализа.

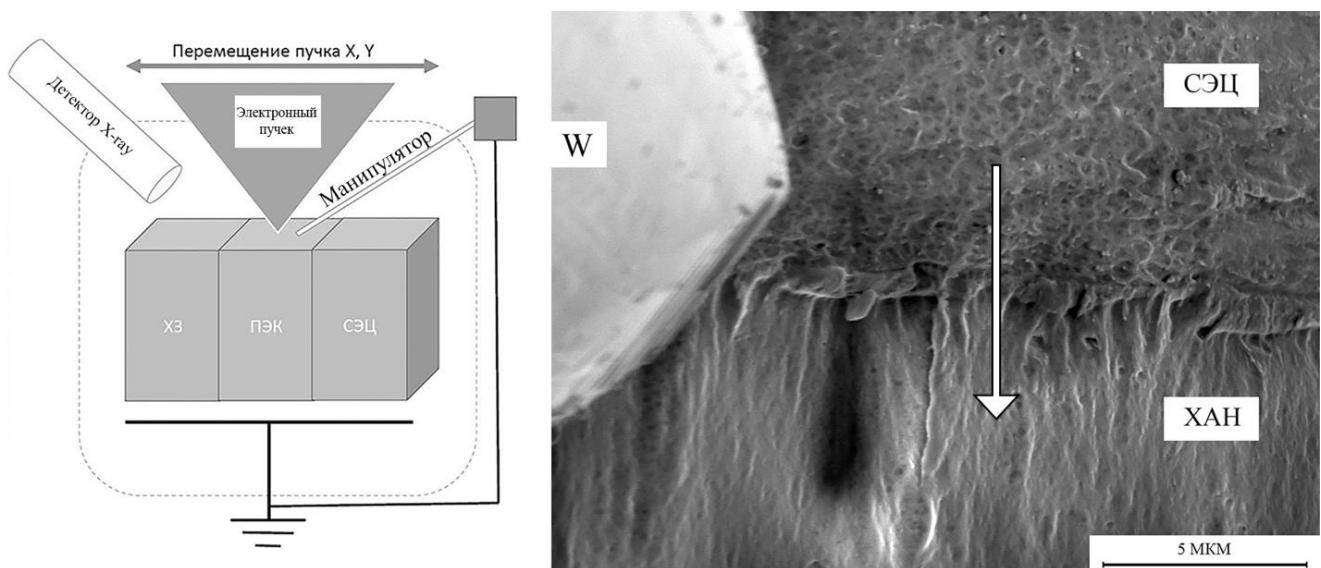


Рис. 6. Схема эксперимента для локального снятия заряда с образца во время получения спектров элементного анализа (слева) и НВРЭМ - изображение поперечного скола образца в области границы между слоями ХАН и СЭЦ и изображение введенного W -микроманипулятора для снятия заряда (справа).

Такой анализ проводился для полимерных пленок композиции хитозан/полианион с сульфогруппами (сульфоэтилцеллюзой и  $\lambda$ -карагинаном) (Рис.1 а,г). На Рис.7 показаны профили распределения серы и азота, являющимися характерными для каждого из слоев композита, полученные при энерго-дисперсионном анализе без и с использованием микроманипулятора (а и б соответственно). На графике Рис.7б можно оценить толщину слоя ПЭК  $< 1\text{ мкм}$  (слоя со смешением молекул содержащих амино- и сульфо-группы).

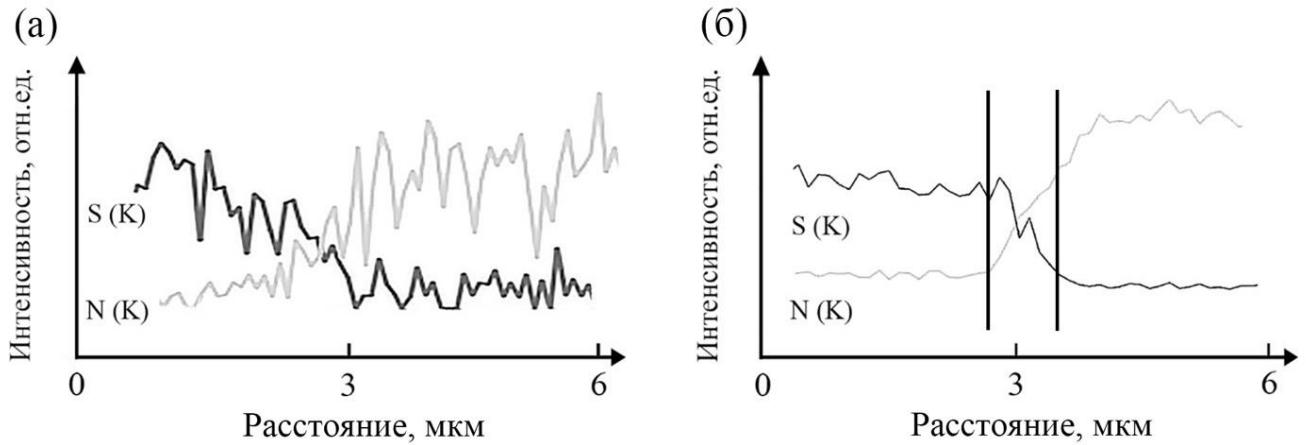


Рис.7. Графики зависимости интенсивности сигнала характеристического рентгеновского излучения от серы (черная линия) и азота (серая линия) перпендикулярно границе раздела слоев ХЗ и СЭЦ: без использования микроманипулятора (а) и со снятием заряда (б).

Для оценки достоверности полученных значений процесс генерации рентгеновского излучения (диаметр пучка на образце, глубина проникновения электронов) был промоделирован по методу Монте-Карло. Было показано, что погрешность использованного подхода в позиционировании положения пучка в конкретной точке образца для исследуемых пленок при ускоряющем напряжении 3 кэВ составляет 25 нм, это же и является преимуществом использования низкого ускоряющего напряжения для качественного изучения элементного анализа.

Результаты, представленные в Главе 3, опубликованы в работах [3,4].

**Четвертая глава** посвящена анализу структуры модельных пленок на основе хитозана как поликатиона и полианионов с карбоксильными и сульфо-группами. Модельные пленки были сформированы методом полива на гладкие стеклянные поверхности. Для проведения комплексных исследований были выбраны композиции хитозан/гиалуроновая кислота и хитозан/сульфоэтилцеллюзоза, образующие межслоевые полиэлектролитные комплексы. В работе анализировались структурные и морфологические особенности пленок при изменении следующих параметров: порядок чередования полимерных слоев в пленках, степень замещения ионогенных групп в сульфоэтилцеллюзозе, влияние процесса первапорации на микроструктуру пленок. Композиты анализировались до и после удаления водорастворимых слоев. После процедуры отмычки водорастворимых слоев сульфоэтилцеллюзозы или гиалуроновой кислоты поверхность ПЭК слоя, формирующегося при электростатическом связывании молекул

полиамиона с хитозаном, становится доступной для анализа методом электронной микроскопии.

На Рис.8 показаны изображения модельных пленок композиции ХАН-ПЭК-ГУН.

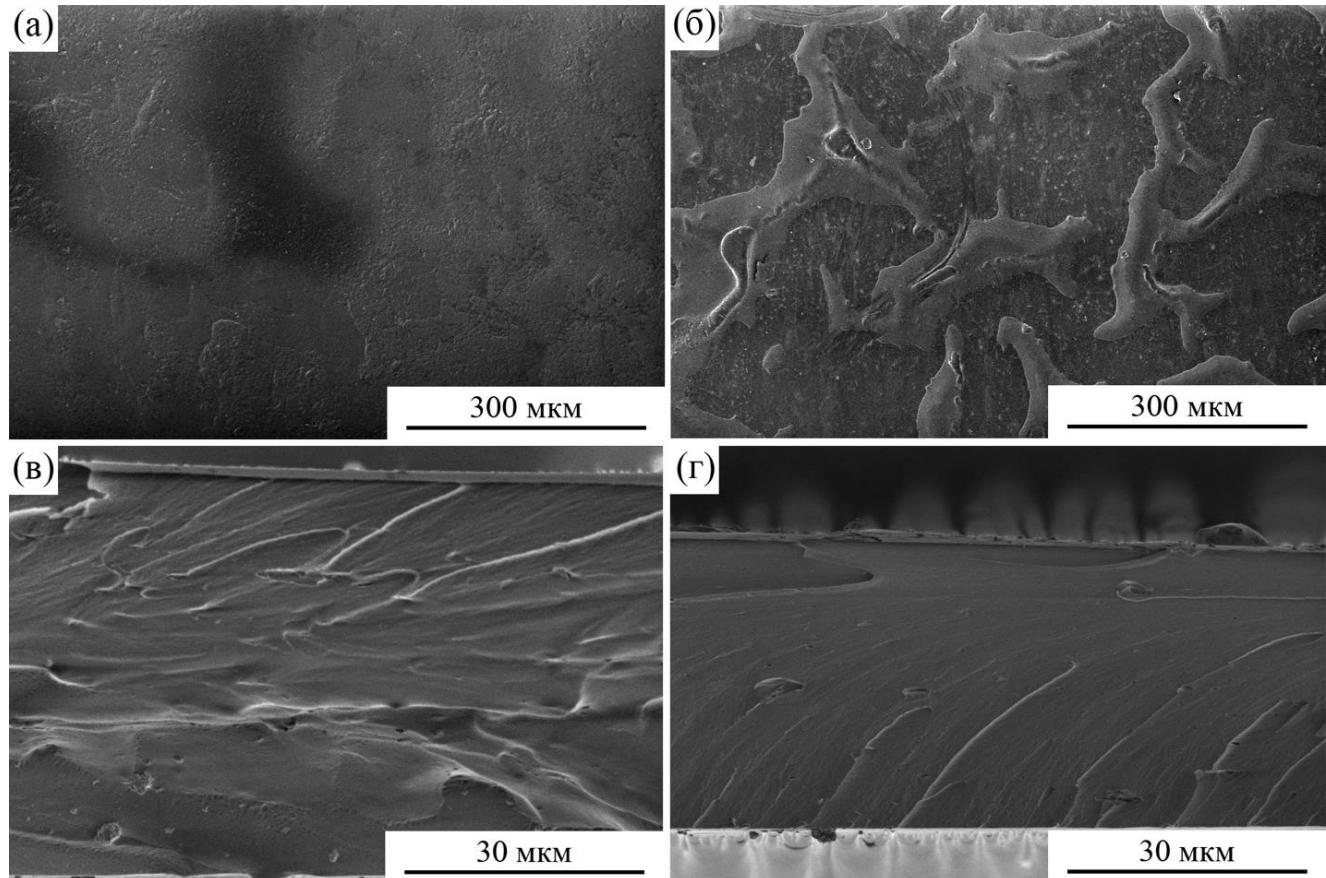


Рис.8. РЭМ изображения поверхности пленок: а - ХАН-ПЭК-ГУН, б – ГУН-ПЭК-ХАН (со стороны ПЭК) и изображения поперечных сколов: в - ХАН-ПЭК-ГУН, г – ГУН-ПЭК-ХАН.

На примере пленок композиции ХАН-ПЭК-ГУН была показана зависимость микроструктуры ПЭК слоя от порядка нанесения слов в мультислойной пленке. При нанесении хитозана в качестве первого слоя композита формируется плотная пленка, в то время как нанесение первым слоем гиалуроновой кислоты формирует рыхлую композитную пленку. Данное различие в микроструктуре ПЭК слоя наблюдается на РЭМ изображениях поперечных сколов пленок ХАН-ПЭК-ГУН. Использование описанной выше методики повышения контраста полимерных слоев позволило визуализировать ПЭК слой на поперечных сколах композитов.

Для оценки влияния процесса первапорации на микроструктуру композитов были проанализированы пленки ХАН-ПЭК-ГУН до первапорации, через 1 час при достижении процентного содержания воды в разделяемом растворе 4,4-17,7% и после длительного использования (Рис.9).

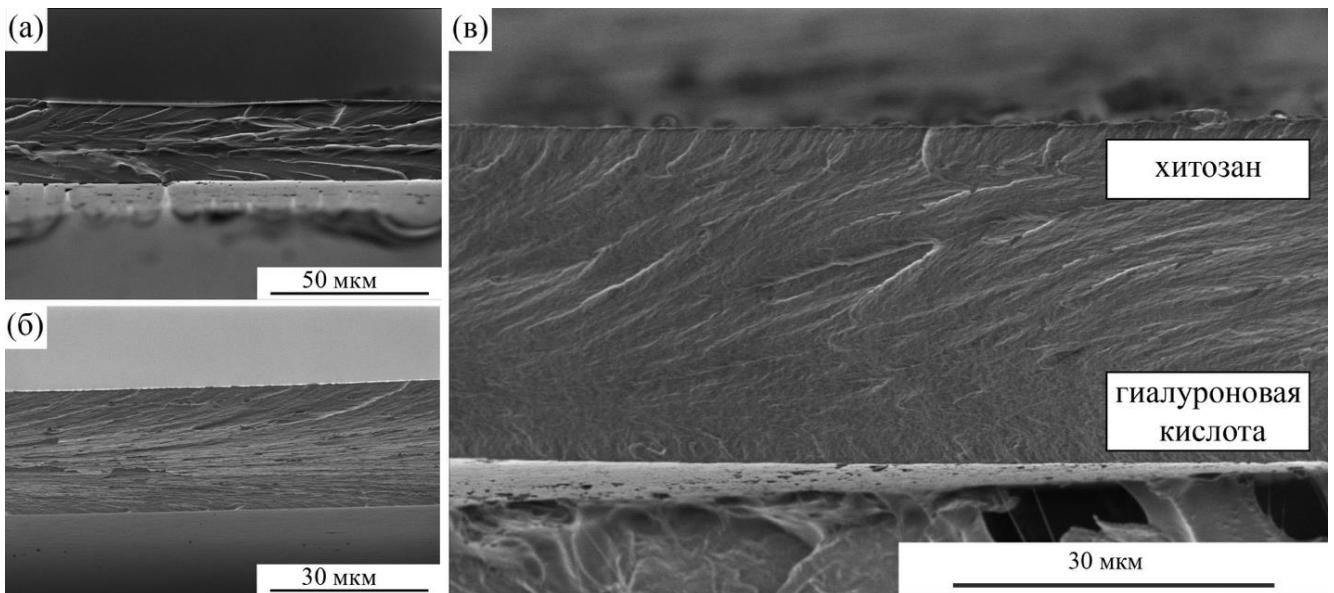


Рис.9. РЭМ-изображения поперечных сколов пленок ХАН-ПЭК-ГУН до первапорации (а), через 1 час после начала первапорации (б) и после длительного использования (в).

Наблюдается размытие межслоевой границы (область ПЭК), что является, по-видимому, следствием набухания ПЭК слоя и примыкающих к нему областей мембраны в процессе первапорации. При этом мембрана остается целой, но рыхлой по структуре. Такие изменения в микроструктуре пленки определялись после падения селективности мембраны, связанной с ее максимальным набуханием.

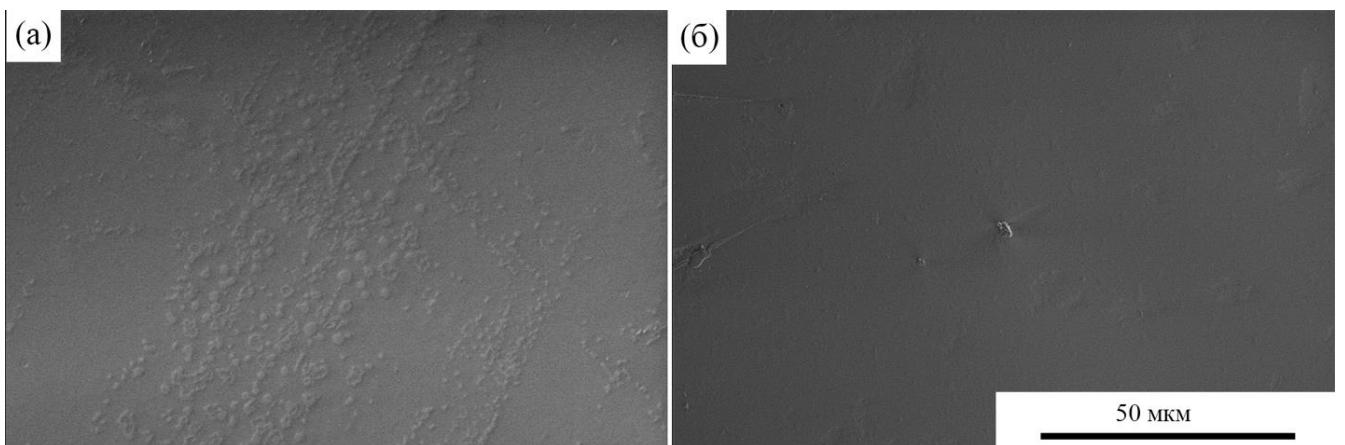


Рис.10. РЭМ изображения поверхности пленки ХАН-ПЭК-ГУН: а – высокомольная ГУН, б – низкомольная ГУН.

Были проанализированы модельные пленки ХАН-ПЭК-ГУН при различной вязкости раствора гиалуроновой кислоты, используемой для формирования мультислойной пленки. Можно сформулировать некоторые характерные особенности микроструктуры композитов в данном случае: для всех пленок использование высокомольной ГУН (раствор ГУН высокой вязкости) приводило к ухудшению гладкости поверхности композита, наблюдались складки и

разрывы его верхнего слоя. При использовании низкомольной ГУН (раствор ГУН низкой вязкости) полученные композитные пленки имели почти бездефектные поверхности (Рис.10).

Различие в морфологии пленок наблюдалось и после удаления водорастворимого слоя гиалуроновой кислоты при анализе ПЭК слоя данного композита. У пленок, для приготовления которых использовалась высокомольная ГУН, характерными являлись пустотные включения, крупные складки и островки на поверхности, пленки с низкомольной ГУН оставались однородными.

Электронно-микроскопический анализ модельных пленок на основе хитозана (ХАН) и сульфоэтилцеллюлозы (СЭЦ) с разной степенью замещения гидроксильных групп позволил определить соотношение ионогенных групп хитозана и сульфоэтилцеллюлозы, при котором формируется композит с наиболее однородной морфологией поверхности и бездефектный слой ПЭК. На Рис.11 показаны РЭМ изображения поверхности пленок ХАН-ПЭК-СЭЦ с различной степенью замещения ионогенных групп. Во всех случаях на поверхности слоя ПЭК наблюдается складчатая структура с повторяющимся мотивом. Характерные размеры складок от 1 до 10 мкм зависят от степени замещения сульфоэтил-целлюлозы в пленке.

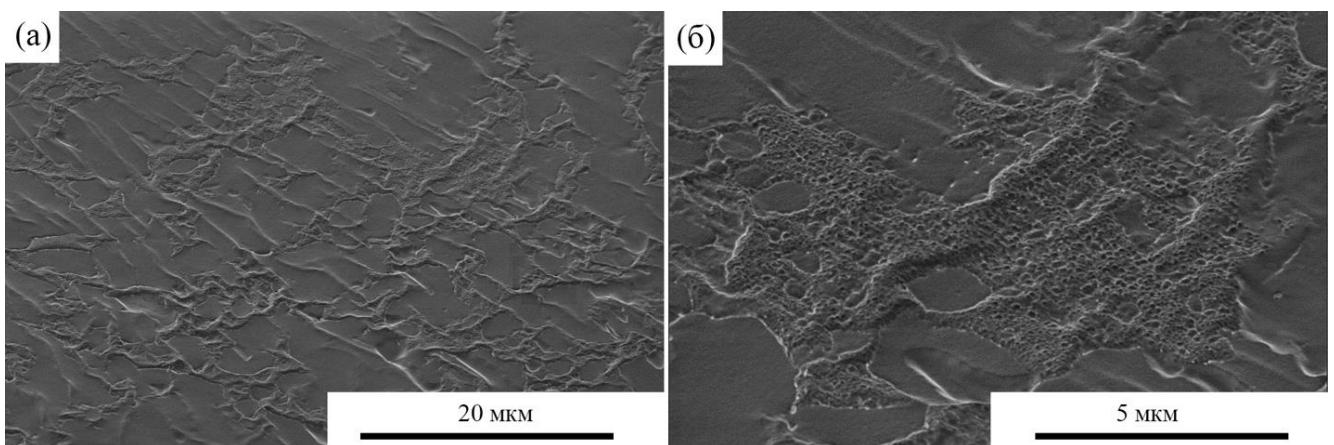


Рис.11. РЭМ изображение поверхности пленок ХАН-ПЭК-СЭЦ – после отмычки водорастворимого слоя СЭЦ при различных степенях замещения СЭЦ и ХАН: а - ХАН<sub>0,8</sub> - ПЭК-СЭЦ<sub>0,4</sub>, б - ХАН<sub>0,8</sub> - ПЭК-СЭЦ<sub>0,8</sub>

По-видимому, это определяется сеткой узлов связывания полимеров в слое полиэлектролитного комплекса. Наиболее однородные пленки наблюдались при степени замещения гидроксилов целлюлозы сульфоэтильными группами 0,8 и степени деацетилирования хитозана 0,8.

Сравнительный анализ морфологии пленок на основе гиалуроновой кислоты и сульфоэтилцеллюлозы показал взаимосвязь структурных особенностей межслоевого ПЭК и химической природы связывающих полимеров. Характерное для пленок ХАН-ПЭК-СЭЦ образование более толстого слоя ПЭК связано со скоростью процесса формирования ПЭК. Более быстрый процесс комплексообразования в пленках с полианионом, содержащим

карбоксильные группы (ХАН-ПЭК-ГУН) ведет к формированию тонких слоев ПЭК с большим количеством дефектов (Рис.12).

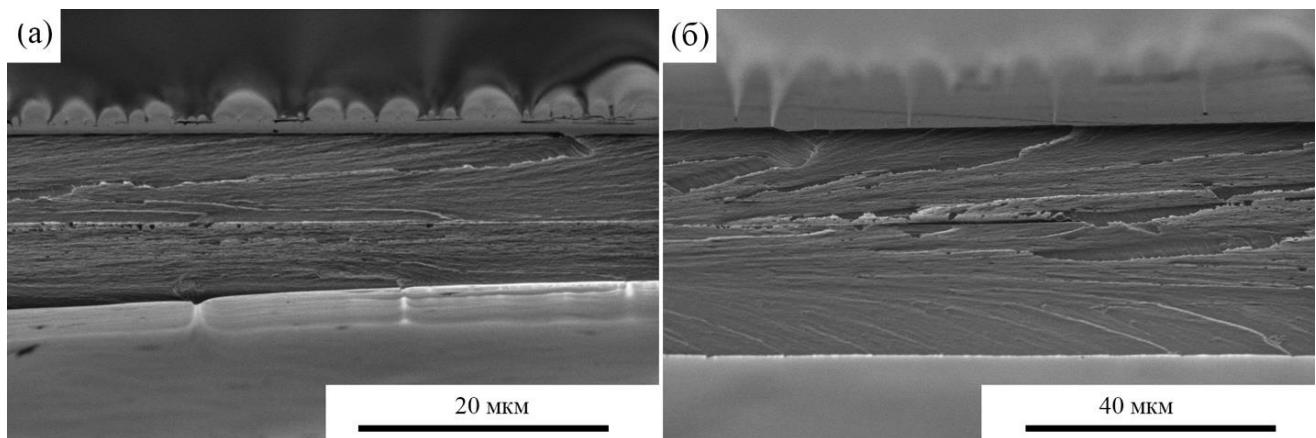


Рис.12. РЭМ изображения поперечных сколов слоистых композитных пленок: а – ХАН-ПЭК-СЭЦ, б – ХАН-ПЭК-ГУН

Для подтверждения образования ПЭК при формировании мультислойного композита были получены и проанализированы профили распределения серы и азота, входящих в состав сульфогрупп сульфоэтилцеллюлозы и аминогрупп хитозана. Профили элементов снимались после отмычки водорастворимого слоя полианиона перпендикулярно межслоевой границе. Оценочная толщина слоя ПЭК в пленках композиции хитозан/сульфоэтилцеллюлоза составила 500 - 800 нм (Рис.13).

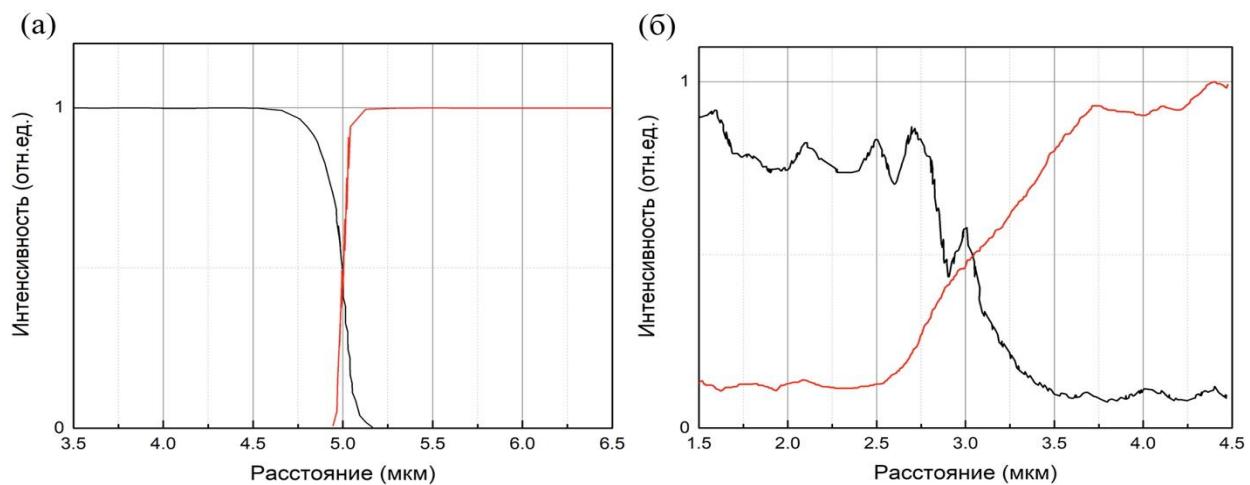


Рис.13. Графики распределения S и N попрек ПЭК в образце ХАН<sub>0.8</sub>-ПЭК-СЭЦ<sub>0.8</sub>. (а – моделирование, б – эксперимент). Чёрным цветом показано распределение серы, красным – азота.

Для полученных модельных пленок был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы были получены для пленок различных композиций до и после отмычки водорастворимых слоев. Результаты анализа показали, что в процессе формирования пленки происходит частичная кристаллизация хитозана (Рис.14). Кристаллизация была выявлена как для композиции ХАН-ПЭК-СЭЦ, так и для композиции ХАН-ПЭК-ГУН. Она наблюдалась как в отмытых пленках, так и в исходных, и не могла быть следствием процедуры отмычки водорастворимых слоев.

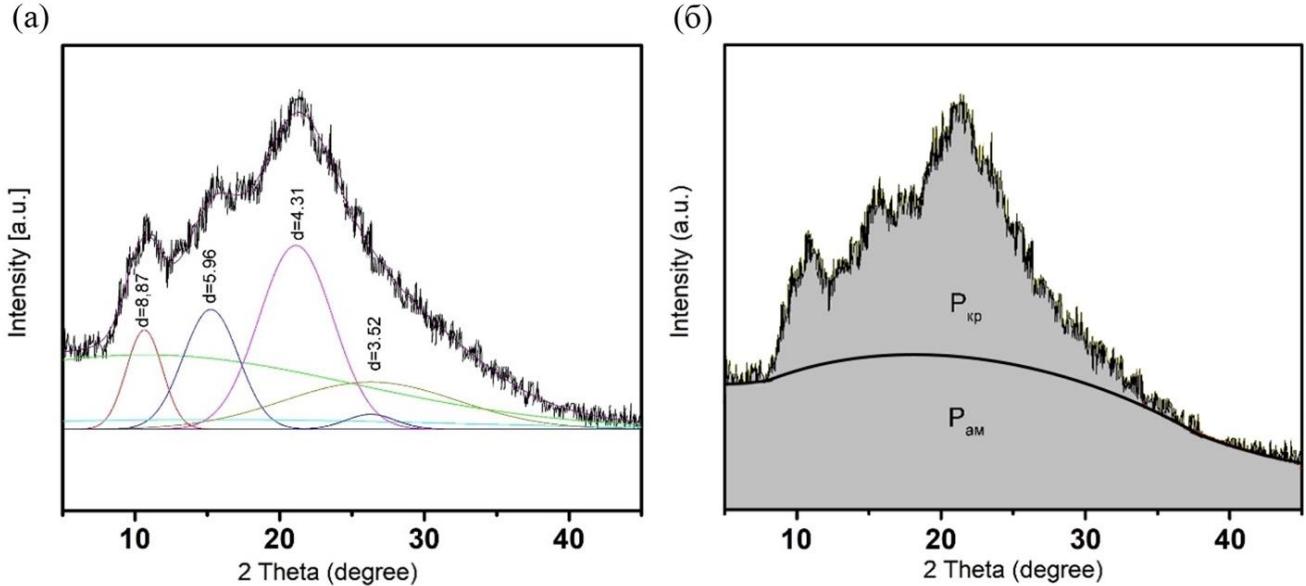


Рис. 14. Анализ рентгенограмм для модельных пленок: композиция ГУН-ПЭК-ХАН (а) и степень кристалличности образца (б).

Сопоставление экспериментальных и литературных данных позволило сделать вывод о присутствии в образцах двух модификаций кристаллического хитозана: гидратированной формы хитозана с параметрами ромбической ячейки  $a = 8,9 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,0 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.25 \text{ \AA}$ , и безводной формы с параметрами ромбической ячейки  $a = 8,24 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,48 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.39 \text{ \AA}$ .

На основании данных рентгенофазового анализа была проведена оценка степени кристалличности слоя хитозана в модельных пленках ХАН-ПЭК-СЭЦ и ХАН-ПЭК-ГУН (Табл.1). Определенная для анализируемых пленок степень кристалличности находится в хорошем согласии с результатами рентгенофазового анализа хитозан-содержащих пленок, полученных другими методами.

Таблица 1 Степень кристалличности модельных пленок ХАН-ПЭК-ГУН и ХАН-ПЭК-СЭЦ

Образец	$P_{\text{кр}} (\%)$	$P_{\text{ам}} (\%)$
ГУН – ПЭК- ХАН (ГУН отмыт)	31,21	68,79
ХАН – ПЭК- ГУН (ГУН отмыт)	27,04	72,96
СЭЦ – ПЭК – ХАН (СЭЦ отмыт)	45,78	54,22
ХАН – ПЭК – СЭЦ (СЭЦ отмыт)	35,33	64,67

Результаты, представленные в Главе 4, опубликованы в работах [1,2,5].

**Глава 5** посвящена анализу структурных особенностей мембран на основе мультислойных пленок с ПЭК слоем на полiamид-имидных подложках. Рассмотренные выше полимерные пленки ХАН-ПЭК-СЭЦ и ХАН-ПЭК-ГУН были нанесены на подложки ПАИ и ПАИ-SO<sub>2</sub> для приготовления первапорационных мембран. Формирование пленок на твердых подложках позволяет решить проблему их механической прочности при использовании в первапорационных процессах. Пленки без подложек не могут быть напрямую применены в промышленном производстве ввиду их высокой хрупкости при набухании (насыщении водой во время процесса разделения смесей). В то же время материал подложки, определяя необходимые прочностные параметры мембранны, одновременно оказывает влияние на микроструктуру ее полимерных слоев, так же, как и на первапорационные характеристики всей мембранны.

Структура мембран, сформированных на ПАИ подложках, анализировалась по тому же протоколу, который был выбран для анализа модельных пленок ХАН-ПЭК-СЭЦ и ХАН-ПЭК-ГУН: исследовалась структура мембран при различной последовательности нанесения полимерных слоев и различной степени замещения ионогенных групп полимеров.

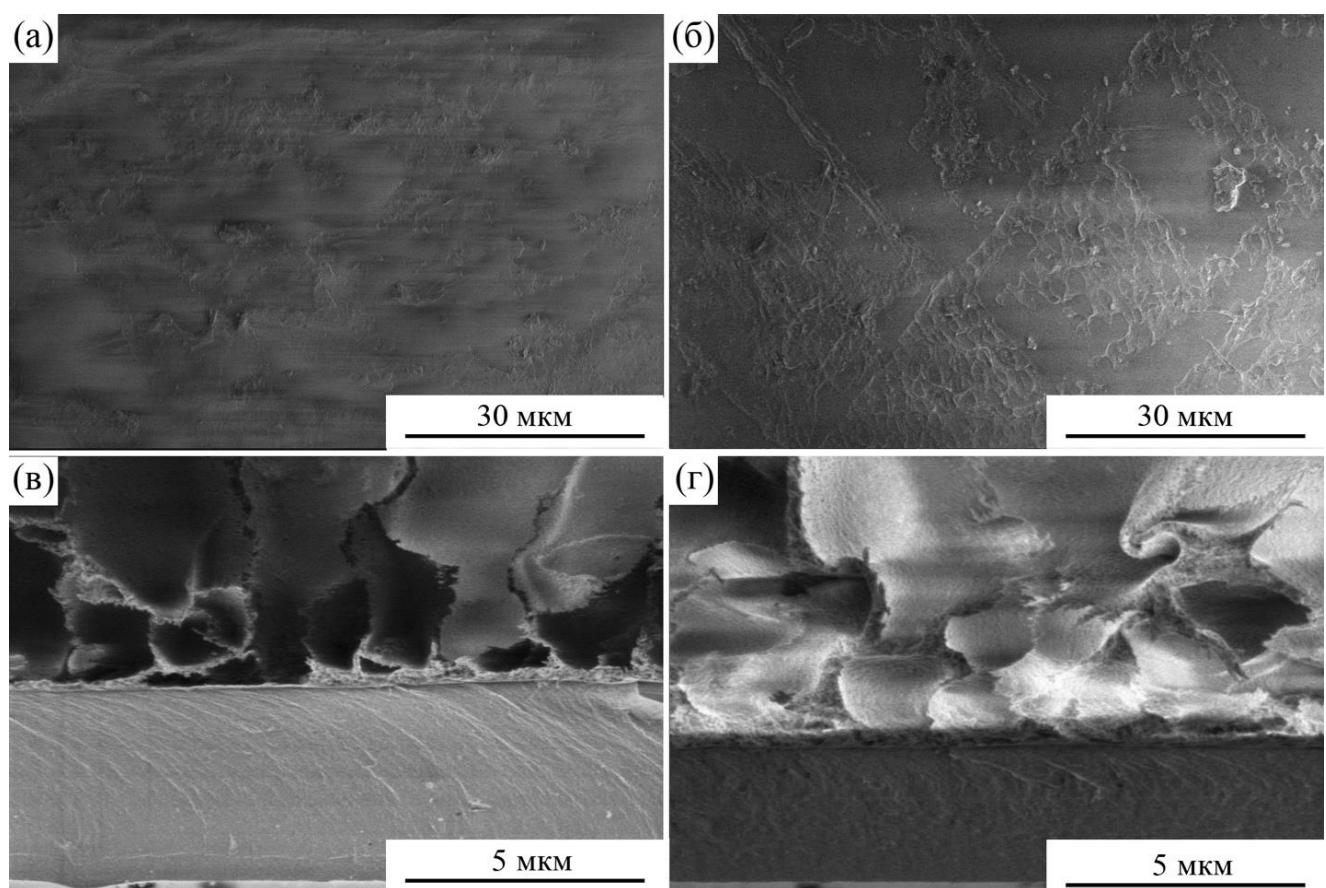


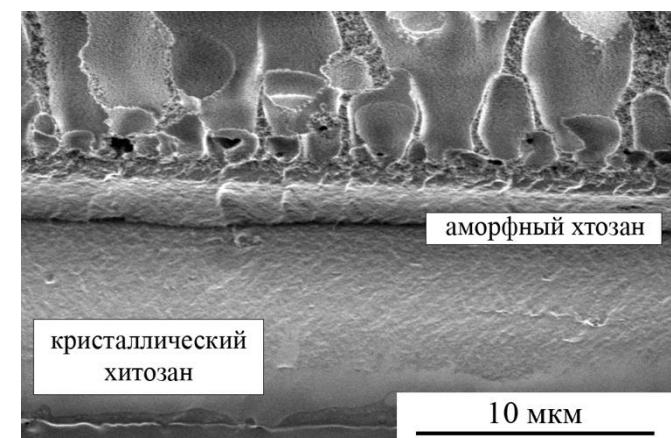
Рис.15. РЭМ изображение поверхности и поперечных сколов мембран СЭЦ<sub>0.4</sub>-ПЭК-ХАН<sub>0.8</sub>/ПАИ-SO<sub>2</sub> (а, в) и СЭЦ<sub>1.0</sub>-ПЭК-ХАН<sub>0.8</sub>/ПАИ-SO<sub>2</sub> (б, г)

На Рис.15 показаны поверхность и поперечные сколы мембран с сульфоэтилцеллюзой в качестве первого слоя (а, в), хитозаном в качестве первого слоя (б, г), контактирующими с подложкой. Следует отметить, что если для модельных пленок нанесение первым слоем пленки хитозана инициировало формирование более плотного и упорядоченного ПЭК слоя, то в мембранных ХАН/ПЭК/СЭЦ на подложках не наблюдается какой-либо явной зависимости микроструктуры области ПЭК от порядка слоев в пленке. Это может быть объяснено более сильным структурирующим влиянием скин-слоя подложки, чем структура первого слоя пленки. Такой же вывод был сделан и для мембран с композицией ХАН/ПЭК/ГУН.

*Характеризация границы раздела* между полимерными слоями в мембранных на подложках затруднительна, так как в композиционной системе появляется дополнительно несколько слоев по сравнению с модельной. Как видно на Рис.16. мембрана состоит из большого количества

слоев, в процессе комплексообразования происходит кристаллизация хитозана вблизи ПЭК слоя. Детально визуализировать слоевую организацию получаемого сложного композита удалось для мембран на подложках ПАИ для композиции ХАН ПЭК-СЭЦ.

Рис.16. РЭМ изображение мембраны ПАИ- $\text{SO}_2\text{-ХАН}_{0.8}\text{-ПЭК-СЭЦ}_{0.8}$



При анализе *дефектности пленок после формирования слоевой структуры* было выявлено, что при достижении критической толщины каждого из полимерных слоев, формирующих мембрану, происходит межслоевое расслоение по границе образования ПЭК. При этом сплошная межслоевая граница со слоем полиэлектролитного комплекса не образуется.

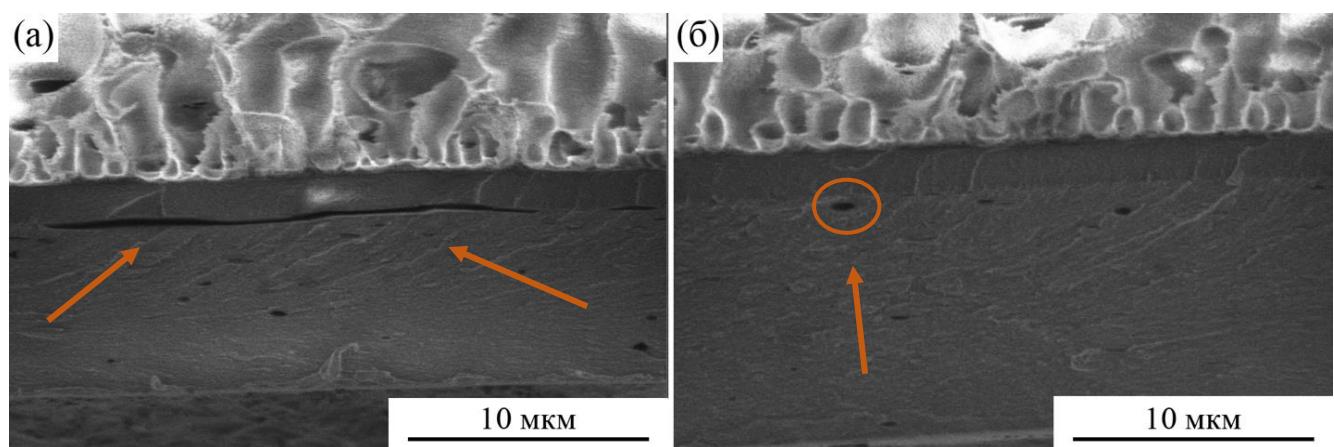


Рис.17 Дефекты пленок на ПАИ подложках. Стрелками показаны объемные дефекты мембранны. Дефекты наблюдаются как в области межслоевой границы, так и в объеме слоя хитозана.

Расслоение наблюдается при толщинах полимерных слоев более 13-15 мкм. Это связано, по-видимому, с превышением сил объемного натяжения полимера над силами когезии соприкасаемых поверхностей. При получении мембран с сильно различающейся толщиной каждого из полимерных слоев происходит формирование пустот в объеме толстого слоя полимера и образование дефектов слоя ПЭК. На Рис.17 показаны изображения поперечных сколов мембран со слоем хитозана толщиной более 15 мкм, нанесенным на слой сульфоэтилцеллюлозы с толщиной менее 5 мкм.

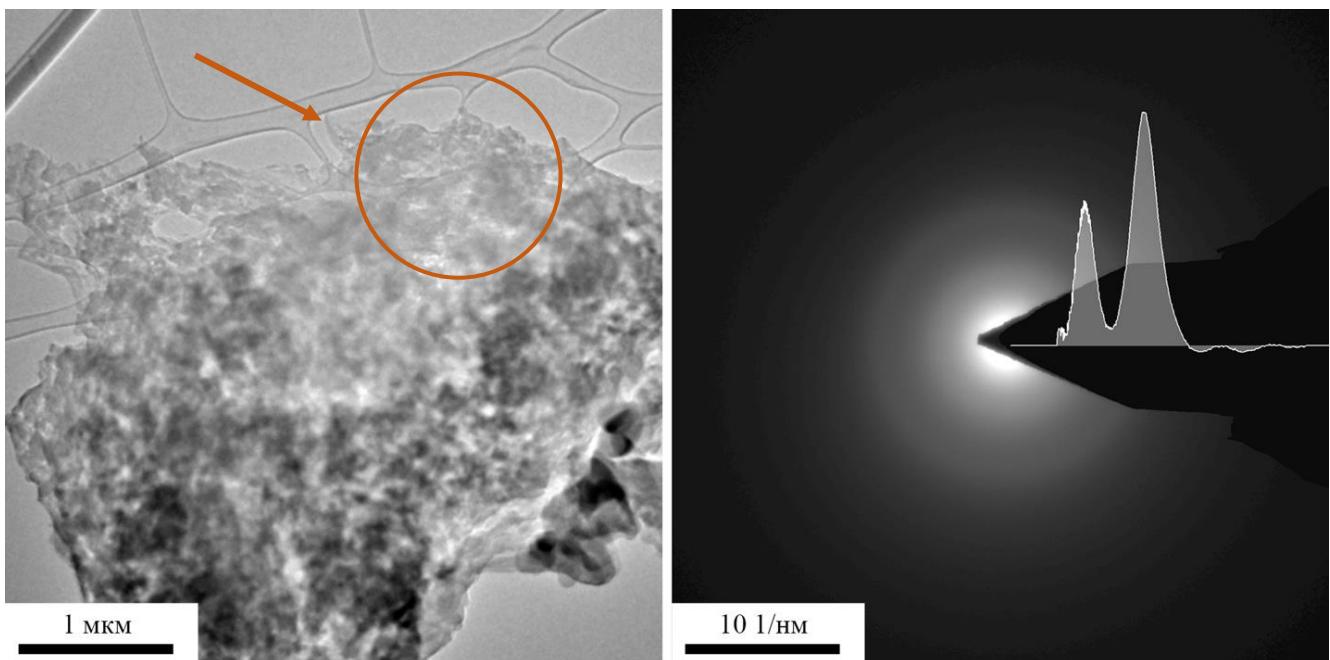


Рис.18 Дифракционная картина, полученная от выделенной области образца ПЭК.

Для характеристики области ПЭК в мембранах на ПАИ- $\text{SO}_2$  подложках был выполнен энерго-дисперсионный микроанализ. В качестве репера для анализа ПЭК мембран ХАН/СЭЦ использован элементный состав комплекса, образующегося при смешивании растворов хитозана и сульфоэтилцеллюлозы. ПЭК хитозана и сульфоэтилцеллюлозы в твердом состоянии анализировался методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, ПЭМ изображения приведены на Рис.18.

Для всех образцов дифракционные картины свидетельствуют о том, что структура ПЭК хитозансульфоэтилцеллюлоза аморфна. Соотношение азота и серы по весовым процентам составляет 1,9 для ПЭК в твердом состоянии и 1,7 для ПЭК в составе ПЭК слоя мембраны. Это позволяет говорить о той же степени эффективности образования ПЭК в наших условиях, как при формировании ПЭК при смешивании этих полианионов в растворе.

Для мембран ПАИ- $\text{SO}_2$  на подложках был выполнен *рентгенофазовый анализ*. На Рис.19 представлена типичная дифрактограмма мембранны на ПАИ подложке композиции ХАН-ПЭК-ГУН.

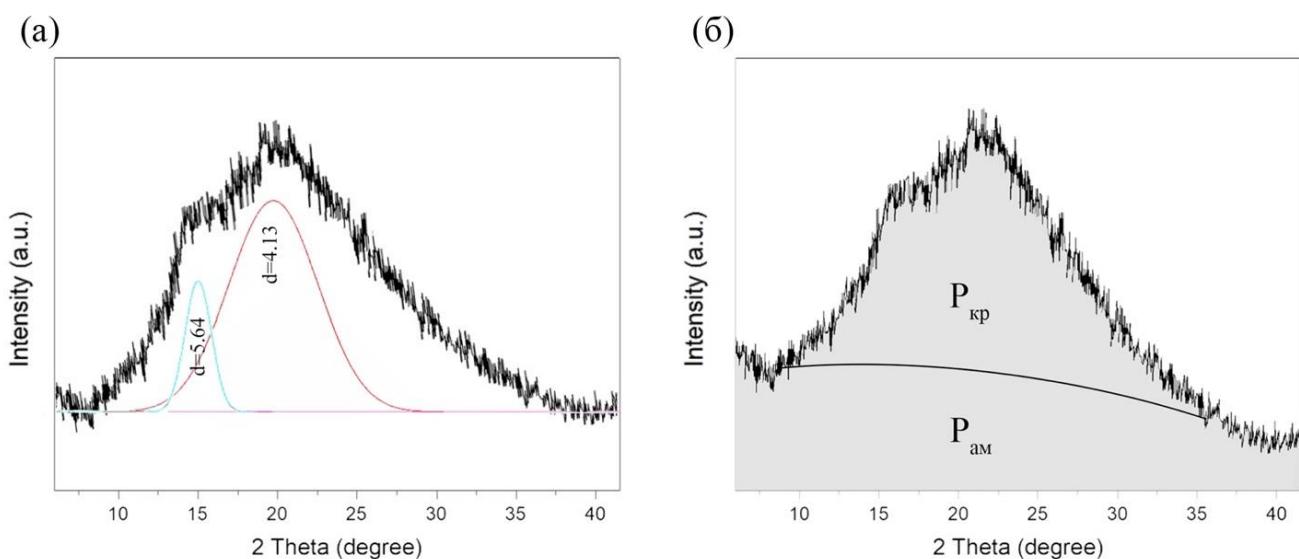


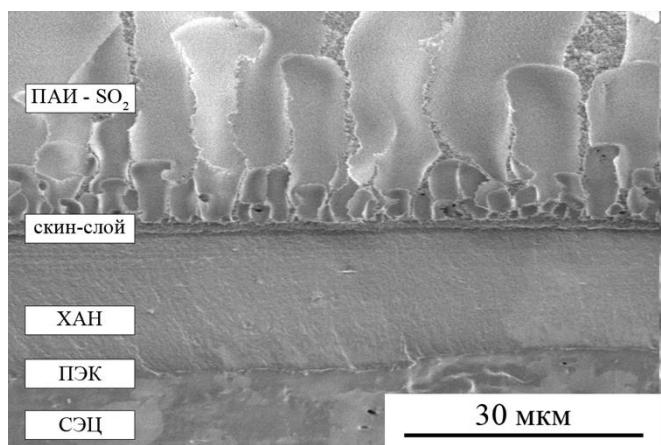
Рис.19. Рентгенофазовый анализ поверхности  $\text{XAH}_{0.8}\text{-ПЭК}_{0.8}\text{-СЭЦ}_{0.8}/\text{ПАИ-}\text{SO}_2$  (а) и степень кристалличности образца (б)

Видно, что на фоне аморфной структуры сложной системы подложка-мембрана наблюдается кристаллический мотив с теми же межплоскостными расстояниями, что и в случае модельных пленок.

Таблица 2. Степень кристалличности модельных пленок ХАН-ПЭК-ГУН и ХАН-ПЭК-СЭЦ

Образец	$P_{\text{кр}} (\%)$	$P_{\text{ам}} (\%)$
ПАИ-ХАН – ПЭК- ГУН	19,23	80,77
ПАИ-ХАН – ПЭК – СЭЦ	21,15	78,85

Дифракционные максимумы соответствуют фазе кристаллического хитозана в безводном состоянии. При этом, в отличие от модельных пленок, регистрируется только одна фаза хитозана.



ХАН/ПАИ- $\text{SO}_2$

Процент кристалличности хитозана в полученных мембранных приведен в Таблице 2. На основании полученных структурных данных можно предложить следующую модель распределения фаз полимеров в модельных пленках и пленках на ПАИ подложках (Рис.20)

Рис.20. Распределение слоев полимеров в композитных мембранных СЭЦ-ПЭК-

На плотном скин-слое полиамид-имидной подложки, ограничивающем пористую часть подложки от полимерного композита, расположен слой хитозана, имеющий аморфную структуру. Фаза кристаллического хитозана формируется между областью аморфного хитозана и областью полиэлектролитного комплекса. Слой полиэлектролитного комплекса примыкает к слою полиамиона (гиалуроновой кислоты или сульфоэтилцеллюлозы).

Можно обобщить роль каждого из слоев в исследованных мембранах (Табл.3). Свойства мембран зависят как от порядка нанесения слоев, так и от соотношения ионогенных групп полионов пленки.

Таблица 3. Роль полимерных слоев мембраны в процессе первапорации

Название слоя	Роль в процессе первапорации
ПАИ подложка	Жесткость мембраны Минимизация сопротивления транспорту пара разделяемых компонентов Предотвращение капиллярной конденсации
Скин-слой	Неселективный слой подложки, на который наносятся тонкие селективные слои пленки
Хитозан (поликатион)	Основной компонент мембранны
Кристаллический хитозан	Препятствует избыточному набуханию мембранны и, следовательно, потере селективности
Полиэлектролитный комплекс	За счет формирования набухшей полимерной сетки происходит перенос молекул через мембранны со скоростями, зависящими от размера молекул
Полиамионы	Основной компонент мембранны

Результаты, представленные в Главе 5, опубликованы в работах [6,7,8].

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований позволили:

- определить условия формирования полиэлектролитного комплекса в симплексной мемbrane;
- подтвердить наличие сплошного полиэлектролитного комплекса в мультислойной полимерной системе на основе ХАН;
- изучить характер формирования ПЭК комплекса, его морфологию и структуру;
- проанализировать возможности формирования комплекса в зависимости от используемых полиационных полимеров;
- провести количественный и качественный анализ получаемых слоистых систем;
- определить взаимосвязь между структурой и свойствами композитных первапорационных пленок на основе полиэлектролитов хитозана.

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

- Разработаны и применены новые подходы к изучению мультислойных систем, где используются близкие по структуре полимеры. Проведен количественный анализ процесса взаимодействия электронного излучения с образцом, определены необходимые экспериментальные условия.
- Показано, что при взаимодействии поликатиона хитозана с полианионами КАР, АГ, ГУН и СЭЦ устойчиво формируется ПЭК слой. Выявлено, что формирование сплошного ПЭК слоя возможно при эквимолярном смешении двух полимеров.
- Показано, что применение комплекса методов структурного анализа, включающего растровую электронную микроскопию, энергодисперсионную рентгеновскую спектрометрию, просвечивающую электронную микроскопию и рентгенодифракционный анализ, впервые позволило охарактеризовать и визуализировать внутреннее строение мультислойных хитозан-содержащих полимерных композитов.
- Получена зависимость физико-химических характеристик композитов ХАН-ПЭК-СЭЦ/ПАИ от способа приготовления композита и степени замещения активных групп полимера.
- Впервые показано, что формирование нескольких полиморфных модификаций хитозана в слоях первапорационной пленки влияет на высокую селективность мембранны, в то время как ПЭК слой отвечает за разную скорость диффузии молекул.
- Наиболее упорядоченный слой ПЭК формируется в случае СЭЦ со степенью замещения 0.8. В этом случае мембранны наиболее селективны при разделении 96% раствора этанола, но малопроницаемы. Бездефектный высокоупорядоченный и селективный слой ПЭК реализуется только в относительно толстых диффузионных слоях.

## **ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:**

1. Svetlana V Kononova, Elena V Kruchinina, Valentina A Petrova, Yulia G Baklagina, Vera V Klechkovskaya, Anton S Orekhov, Elena N Vlasova, Elena N Popova, Galina N Gubanova, Yury A Skorik Pervaporation membranes of a simplex type with polyelectrolyte layers of chitosan and sodium hyaluronate // Carbohydrate polymers, 2019, 209, 10-19
2. Орехов А.С., Архарова Н.А., Кононова С.В., Клечковская В.В. Низковольтная растровая электронная микроскопия и элементный микроанализ границы раздела мультислойного полимерного композита//Кристаллография,2018,том 63,№ 5, с.1-5
3. Баклагина Ю. Г., Клечковская В. В., Кононова С. В., Петрова В. А., Пошина Д.Н., Орехов А.С., Скорик Ю. А. Полиморфные модификации хитозана // Кристаллография, 2018, том 63, № 3, с. 341–352.
4. Svetlana V Kononova, Elena V Kruchinina, Valentina A Petrova, Yulija G Baklagina, Kira A Romashkova, Anton S Orekhov, Vera V Klechkovskaya Polyelectrolyte complexes of sulfoethyl

cellulose–chitosan: effect of the structure on separation properties of multilayer membranes // Cellulose, 2018, 25, 12, pp. 7239–7259

5. Орехов А.С., Клечковская В.В., Кононова С.В. Низковольтная растровая электронная микроскопия в исследовании мультислойных полимерных систем // Кристаллография, 2017, том 62, № 5, с. 735–740
6. Kononova S.V., Kruchinina E.V., Petrova V.A., Baklagina Y.G., Romashkova K.A., Orekhov A.S., Klechkovskaya V.V., Skorik Y.A. Two-Ply Composite Membranes with Separation Layers from Chitosan and Sulfoethylcellulose on a Microporous Support Based on Poly(diphenylsulfone-N-phenylphthalimide) // Molecules 2017, 22(12), 2227.
7. Петрова В.А., Орехов А.С., Черняков Д.Д., Баклагина Ю.Г., Романов Д.П., Кононова С. В., Володько А. В., Ермак И. М., Клечковская В. В., Скорик Ю. А. Получение и анализ структуры мультислойных композитов на основе полиэлектролитных комплексов// Кристаллография, 2016, том 61, № 6, с. 910–918
8. Баклагина Ю. Г., Кононова С. В., Петрова В. А., Кручинина Е. В., Нудьга Л.А., Романов Д. П., Клечковская В. В., Орехов А. С., Богомазов А. В., Архипов С. Н. Изучение полиэлектролитных комплексов хитозана и сульфоэтилцеллюлозы // КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2013, том 58, № 2, с. 268–275.

#### **Материалы конференций:**

9. Орехов А.С., Клечковская В.В., Баклагина Ю.Г., Кононова С.В., Петрова В.А., Кручинина Е.В. Новые подходы к исследованию мультислойных полиэлектролитных композитов // Тринадцатая международная научнопрактическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике». Сборник статей. 24-26 мая 2012 года, Санкт-Петербург, Россия, С. 184.
10. Орехов А.С. Исследование структуры полиэлектролитных композитов методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении», 3-5 июня 2013, Москва, С. 244
11. Орехов А.С., Клечковская В.В., Баклагина Ю.Г., Кононова С.В., Петрова В.А., Кручинина Е.В. Исследование мультислойных полиэлектролитных композитов методами РЭМ и ЭДРМА // XVIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2013) г. Черноголовка, 3-6 июня 2013 г. С. 198.
12. Орехов А.С., Клечковская В.В., Баклагина Ю.Г., Кононова С.В., Петрова В.А., Кручинина Е.В. Выявление методами просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры полиэлектролитного комплекса хитозана и сульфоэтилцеллюлозы. // XXV Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ-2014) г. Черноголовка, 2-7 июня 2014 г. С. 143

13. Baklagina Yu.G., Kononova S.V., Klechkovskaya V.V., Petrova V.A., Kruchinina E.V., Romanov D.P., Bugrov A.N., Orekhov A.S., Pyankova L.A., Elokhin V.A. On the technique of structural study of polyelectrolyte complex // 8th International symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. St. Petersburg. June 2-6 2014. Book of abstracts. P-066
14. Кононова С.В., Баклагина Ю.Г., Петрова В.А., Кручинина Е.В., Кремнев Р.В., Орехов А.С., Клечковская В.В., Елохин В.А. Мультислойные полиэлектролитные мембранны с разделительными слоями из хитозана и сульфоэтилцеллюзы: влияние структуры на первапорационные свойства. // VI Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры-2014", 27 января – 31 января 2014 г, Москва, С. 574
15. Orekhov A.S., Klechkovskaya V.V., Kononova S.V. Structural study polyelectrolyte complexes of chitosan and sulfoethyl cellulose by electron microscopy and energy-dispersive X-raymicroanalysis // Electron Crystallography School, Darmstadt, Germany, 07 April -11 April 2014, P. 245-246.
16. Кононова С.В., Баклагина Ю.Г., Петрова В.А., Скорик Ю.А., Кручинина Е.В., Орехов А.С., Клечковская В.В. Полиморфизм хитозана: ключ к определению структуры мембран на основе полиэлектролитных комплексов // Междисциплинарный научный форум «Новые материалы. Дни науки. СанктПетербург 2015»: Статья в сборнике материалов. – СанктПетербург, Россия, 2015. – С. 97-100.
17. Орехов А.С., Клечковская В.В., Баклагина Ю.Г., Петрова В.А., Кононова С.В. Структурные особенности мембранных систем на основе полиэлектролитных комплексов А.С. // Российская конференция XXVI по электронной микроскопии и 4-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой, Сб. тезисов.- 2016, С. 214
18. Орехов А.С., Клечковская В.В., Петрова В.А., Баклагина Ю.Г., Кононова С.В. К вопросу формирования полиэлектролитного слоя: структура на границе раздела мультислойной пленки на основе хитозана// Первый российский кристаллографический конгресс, 21-25 ноября 2016 г., Москва. Сборник тезисов. 2016.С. 38
19. Кононова С.В., Баклагина Ю.Г., Кручинина Е.В., Петрова В.А., Ромашкова К.А., Орехов А.С., Клечковская В.В. Структура симплексных мембран на основе полиэлектролитных комплексов хитозана // XIII Всероссийская научная конференция с международным участием “МЕБРАНЫ-2016”. Нижний Новгород, Россия, 2016. – Сборник трудов. – С. 199-201.
20. Orekhov A.S., Klechkovskaya V.V., Kononova S.V. Low-voltage high resolution scanning electron microscopy as a method for investigation of multilayer polymer system // 9-th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems: Book of abstracts (St. Petersburg, 19-23 June 2017). – St. Petersburg. 2017. – P-146.
21. Архарова, Н. А., Орехов А.С., Клечковская В. В., Высокоразрешающая низковольтная растровая электрон-ная микроскопия пористых полимерных систем // 5-ая школа молодых учёных «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях

- органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов». Черноголовка. - 26-27 августа 2018г. Сб. тезисов. – 2018. С.35-36.
22. Орехов А.С., Клечковская В. В., Кононова С. В., Петрова В. А., Баклагина Ю. Г., Скорик Ю. А. Структурная характеристика симплексных мембран на основе полиэлектролитных комплексов хитозана // 5-ая школа молодых учёных «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов». Черноголовка, 26-27 августа 2018г. Сб. тезисов. – 2018. С.86-87. (151 с).
23. Кононова С.В., Кручинина Е.В., Петрова В.А., Скорик Ю.А., Орехов А.С., Клечковская В.В. Полиэлектролитные комплексы хитозана: влияние структуры на разделительные свойства первапорационных мембран симплексного типа // Международная конференция "Экстракция и мембранные методы в разделении веществ", посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина: сборник тезисов докладов. – Москва, 3 декабря 2018 г. с. 104-105.
24. Skorik Y.A., Kononova S.V., Kruchinina E.V., Petrova V.A., Baklagina Y.G., Orekhov A.S., Klechko vskaya V.V. Pervoporation multilayer membranes based on polyelectrolyte complexes of chitisan and anionic polysahccarides // 29th International Carbohydrate symposium. Lisboa, Portugal. -14th-19th July. Books of abstracts. -2018. -P.668.