

4

На правах рукописи

Трошенкова Светлана Владимировна



СВОЙСТВА И РАСТВОРЯЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ 3-МЕТИЛИМИДАЗОЛА. РАСТВОРЫ
ФИБРОИНА ШЕЛКА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В НИХ.

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

15 АПР 2010

Санкт-Петербург – 2010

Работа выполнена на кафедре теоретической и прикладной химии Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор **Новоселов Николай Петрович**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Пак Вячеслав Николаевич**

доктор химических наук, профессор **Бочек Александр Михайлович**

Ведущая организация:

ГОУВПО «Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет» (г. Иваново)

Защита состоится «27» апреля 2010 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.263.03 при Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна

Автореферат разослан «23» марта 2010 г.

Ученый секретарь совета Д 212.263.03
доктор технических наук, профессор



Р.Ф. Витковская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Природные полимеры являются практически неисчерпаемым источником сырья в связи с их возобновляемостью. Их переработка на волокна и пленки возможна только через стадию растворения. Эти исследования начались более 150 лет назад. В последние 20 лет в ряде научных центров проводятся работы по поиску прямых органических растворителей природных полимеров. И в самое последнее время, с 2001 года, было обращено внимание на ионные жидкости (ИЖ). Преимущество ИЖ перед другими органическими растворителями в том, что они находятся в жидком состоянии в широком диапазоне температур, нелетучи, не воспламеняются, а также их можно многократно использовать в связи с возможностью регенерировать, что позволяет создавать замкнутые технологические циклы. Процесс экстракции полимера из растворов ионных жидкостей осуществляется путем добавления воды.

Для создания технологии переработки природных полимеров через растворы ионных жидкостей необходимо знать особенности их состояния в растворах, а также понимать взаимодействие в системах, ионная жидкость-вода и ионная жидкость-полимер, на молекулярном уровне. Для этой цели нами было использовано компьютерное моделирование и современные экспериментальные методы.

Цель работы. Выявить особенности и механизм межмолекулярных взаимодействий в ионных жидкостях, что важно для создания технологии переработки природных полимеров через растворы.

Для достижения этого было предусмотрено:

- изучить структуру ИЖ на основе катиона 1-алкил-3-метилимидазолия с помощью квантово-химических методов расчета и ^1H ЯМР спектроскопии высокого разрешения;
- выявить основные закономерности взаимодействия ионной жидкости с водой;
- охарактеризовать механизм взаимодействия и растворенное состояние данных природных полимеров в ИЖ.

Общая характеристика объектов и методов исследования. В качестве основных объектов исследования использованы ионные жидкости: хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия (БМИХ) и ацетат 1-этил-3-метилимидазолия (ЭМИА) и природные полимеры – целлюлоза и фиброин. Целлюлоза древесная со степенью полимеризации 495, в виде хлопкового линта (предоставлена Тюрингским институтом исследований текстиля и полимеров, Германия), и целлюлоза древесная микрокристаллическая $M=90000\text{г/моль}$ (предоставлена фирмой Lenzing AG, Австрия). Фиброин волокон шелка тутового шелкопряда *Bombyx mori* в виде штапелированных волокон диаметром 34,6 мкм и длиной 3,6 мм отмытых от серицина, жировых, восковых и минеральных веществ.

Экспериментальные исследования выполнены с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, титрационной изотермической калориметрии, термомикроравиметрического анализа, методов рентгеновского рассеяния и статического светорассеяния, ^1H ЯМР спектроскопии высокого разрешения, а также проведены квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом PM3 (HyperChem 7.5) и *ab initio* методом Хартри-Фока в базе 6-31G* (Gaussian 03).

Научная новизна. С помощью ^1H ЯМР спектроскопии высокого разрешения нами обнаружено сильное сопряжение в кольце катиона 1-бутил-3-метилимидазолия, сигналы атомов H4 и H5 расщеплены в триплеты. С помощью двухмерной ^1H -cosy спектроскопии впервые доказано, что ядро атома H5, находящегося ближе к бутил радикалу, более экранировано, чем атома H4.

Впервые проведены исследования структуры и фазового состояния системы ацетат 1-этил-3-метилимидазолия- H_2O с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в широком диапазоне соотношения компонентов и температур. Установлено, что температура кристаллизации связанной воды в структуре ИЖ составляет: $-80\pm 5^\circ\text{C}$ и -94°C . Предполагается, что при взаимодействии ИЖ с водой происходит образование комплексов ЭМИА· $n\text{H}_2\text{O}$, где $n \leq 11$. Доказано, что ионные жидкости, способные растворять целлюлозу и фиброин, являются сильно гидрофильными, ΔH (ЭМИА) = -11 кДж/моль воды.

Использование ^1H ЯМР спектроскопии позволило обнаружить, что при растворении фиброина в ионной жидкости в его структуре сохраняются внутримолекулярные водородные связи $\text{N-H}\dots\text{O}=\text{C}$.

Растворы целлюлозы и гидроксипропилцеллюлозы впервые были детально изучены с помощью метода статического светорассеяния, определены размеры и молекулярный вес частиц полимеров и предложены модели для описания их формы. Установлено, что в растворе целлюлозы и гидроксипропилцеллюлозы в ИЖ существуют агрегаты с молекулярной массой более 10^6 г/моль из макромолекул полимера.

Практическая значимость. Показано, что в изученных ионных жидкостях могут быть получены растворы полимеров до 25% масс. Установлено эффективное экзотермическое взаимодействие между ацетатом 1-этил-3-метилимидазолия и водой, и изучены его особенности, что позволяет моделировать условия для экстракции полимера из растворов. Доказана высокая термическая стабильность ЭМИА и возможность разделения его смеси с водой путем перегонки. Полученные данные о межмолекулярных взаимодействиях для систем: ионная жидкость-вода и ионная жидкость-полимер могут быть использованы при создании технологии переработки природных полимеров через растворы ионных жидкостей с их последующей регенерацией. При этом могут быть получены пленки, порошки, волокна, мембраны и другие материалы.

Личный вклад автора. Расчеты и экспериментальные исследования были выполнены диссертантом непосредственно, а также их обсуждение и написание литературного обзора.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на конференциях: «Физикохимия полимеров» (Тверь, 2007); 3-й Санкт-Петербургской конференции молодых учёных с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2007); «Физикохимия полимеров» (Тверь, 2008); «Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ» (Москва, 2008); на семинаре “Tunable ionic liquids” (Дрезден, Германия, 2009)

Публикации. По теме диссертации опубликованы 15 работ, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах и научных сборниках, тезисы докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает введение, литературный обзор, описание исследования, обсуждение результатов, выводы и список цитируемой литературы. Работа содержит 105 страниц основного текста, а также 27 таблиц и 37 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулирована ее цель, определена научная новизна и практическая значимость.

Обзор литературы состоит из двух глав.

Глава 1. Ионные жидкости как новый класс соединений. Проанализированы литературные данные по строению, а также физико-химическим свойствам ионных жидкостей на основе катиона 1-алкил-3-метилимидазолия, и их взаимодействие с водой.

Глава 2. Природные полимеры. Приведены основные сведения о строении и свойствах природного фиброина шелка и целлюлозы. Здесь рассмотрены традиционные растворители для природных полимеров, а также N-метилморфолин-N-оксид и гексафторизопропанол, которые стали применяться в последние годы. Проанализированы работы по использованию ионных жидкостей в качестве растворителей природных полимеров.

Глава 3. Методическая часть. В ней приведена характеристика объектов исследования и описаны методы проведения измерений.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов состоит из четырех глав (4-7).

Глава 4. Изучение структуры ионных жидкостей методами квантово-химического моделирования и ^1H ЯМР спектроскопии высокого разрешения. С помощью полуэмпирических и эмпирических расчетов получены распределения зарядов на атомах ионного комплекса ИЖ. Установлено, что на H_2 атоме (рисунок 1) заряд в полтора и более раза выше, чем на атомах H_4 и H_5 . Неэквивалентность атомов H_2 , H_4 и H_5 , свидетельствует о том, что анион с наибольшей вероятностью будет располагаться вблизи атома H_2 (рисунок 16). Наше предположение согласуется

с литературными данными и подтверждается сравнением величин энергий образования ионных комплексов, при связывании аниона с атомами Н2, Н4 и Н5 (таблица 1).

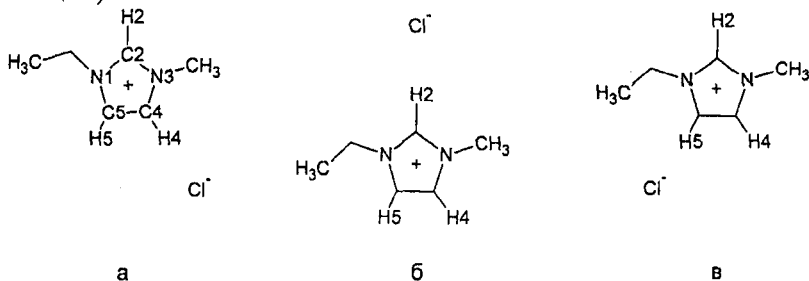


Рисунок 1 – Схемы (а, б, в) ионного комплекса хлорида 1-этил-3-метилимидазолия

Таблица 1. Расчетные энергии образования ионного комплекса хлорида 1-этил-3-метилимидазолия, метод Хартри-Фока в базисе 6-31G*

	ΔE (2)	ΔE (5)	ΔE (4), кДж/моль
БМИХ	-303.6	-267.6	-241.5
ЭМИА	-358.8	-295	-290.7

Данные ^1H ЯМР спектроскопии для хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия подтверждают данные расчетов. Атом Н2 смещен в область слабого поля по сравнению с атомами Н4 и Н5 (таблица 2).

Таблица 2. Линии ^1H ЯМР спектра хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия

Линия, м.д.	Группа
0.87(3)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
1.24(6)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
1.76(5)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
3.87(1)	$-\text{N}-\text{CH}_3$
4.19(3)	$-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
7.77(3)	$\text{H}(4)-\text{C}=\text{}$
7.85(3)	$\text{H}(5)-\text{C}=\text{}$
9.44(?)	$\text{H}(2)-\text{C}=\text{}$

При варьировании концентрации ИЖ и ДМСО, было установлено, что сигналы атомов Н2, Н4 и Н5 расщеплены, т.е. атомы могут взаимодействовать через четыре связи, что свидетельствует о сильном сопряжении внутри ионного комплекса. По данным двухмерной ^1H COSY спектроскопии было установлено, что положительный заряд на атоме Н5, находящемся ближе к бутил радикалу, выше, чем на Н4.

Из спектров были рассчитаны константы спин-спинового взаимодействия между атомами водорода и углерода в молекуле ионной жидкости. На основе моделирования межмолекулярного взаимодействия ионная жидкость-ионная

жидкость предполагается, что образование частиц более крупных, чем димер будет маловероятным, следовательно, в ИЖ отсутствует дальний порядок.

Глава 5. Физико-химические свойства ионных жидкостей и их смесей с водой. Ионные жидкости, способные растворять целлюлозу и фиброин, являются сильно гидрофильными. По данным микрокалориметрического анализа установлено, что тепловой эффект взаимодействия чистого ЭМИА с водой достигает 11 кДж/моль, что сравнимо с тепловым эффектом химических реакций. ЭМИА количественно адсорбирует влагу из воздуха, до 27% масс. Температура начала разложения ацетата 1-этил-3-метилимидазолия составляет 250°C (рисунок 2). Вода может быть извлечена из ионной жидкости при температурах от 100 до 175°C. Добавление воды не влияет на температуру разложения ИЖ.

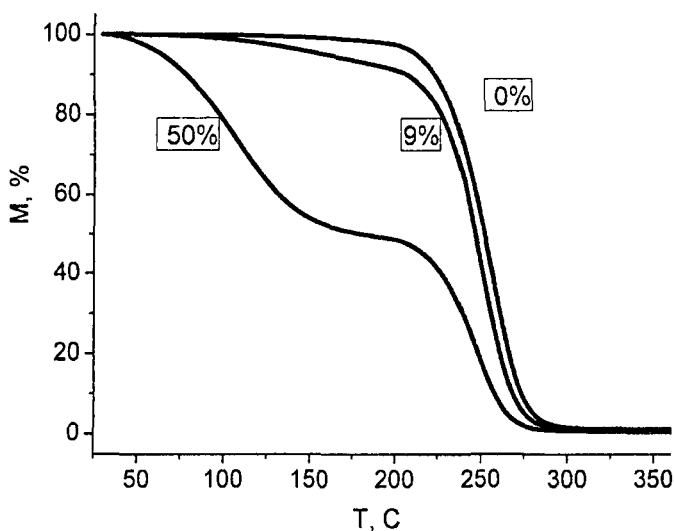


Рисунок 2 – ТГА диаграммы для ИЖ (0% воды) и смесей ИЖ – вода (9 и 50% масс. воды)

Смеси ацетат 1-этил-3-метилимидазолия-Н₂О изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в области температур -150 – +30°C, при скорости изменения температуры ±5°C/мин. ЭМИА не имеет температуры кристаллизации, фазовый переход 2 рода, свидетельствует, что имеет место процесс стеклования (рисунок 3). Это характерно для ИЖ и ее смесей с водой до 40% масс. Мы не наблюдаем пиков кристаллизации воды, смесь переходит в стеклообразное состояние в некотором диапазоне температур.

На термограммах охлаждения для смесей ЭМИА – вода, с массовой долей воды 45.6%, 50.4%, 56%, 56.1%, 58.1%, 66.4% (рисунок 4) присутствуют пики,

характерные для фазовых переходов I рода.

Предполагается, что химической реакции между ЭМИА и водой не происходит, т.к. нет сигналов уксусной кислоты в ТГА диаграмме, воду можно легко извлечь испарением, причем в дистилляте отсутствует уксусная кислота. Следовательно, пики относятся к воде. Для объяснения обнаруженных переходов предлагаются следующие модели (рисунок 5). Для растворов с концентрацией менее 40% фазовых переходов I рода в изученной области нет, т.е. нет свободной воды. Система ИЖ – вода имеет одну температуру фазового перехода, вода «связана» и скоординирована вокруг ионных комплексов ЭМИА, которые полностью определяют свойства воды. При этом образуется комплекс ЭМИА·(1-6)H₂O (рисунок 5а). При большем количестве воды может образовываться комплекс, приведенный на рисунке 5б, состав его [ЭМИА·11H₂O]. Второй пик (-94°C), наблюдается только в узком диапазоне концентраций, предположительно относится к отдельным молекулам воды, не связанным водородными связями (рисунок 5в).

При добавлении большего количества воды данный пик (-94°C) исчезает, и вода уже становится единой фазой (рисунок 5г). Пик -43 °C для смеси 66.4% (переход I рода, смещающийся в стороны более высоких температур с разбавлением), вероятно, относится к воде, характеризующейся обычными коллигативными свойствами растворов, и он увеличивается по площади с возрастанием количества воды.

Можно считать, что при концентрациях $\geq 56\%$, т.е. при избытке воды, образуется не раствор ЭМИА в воде, а раствор комплекса [ЭМИА·11H₂O] в воде. Температура замерзания связанной воды в структуре ИЖ составляет: -80±5°C и -94°C. При n от 1 до 6 комплекс ЭМИА·(1-6)H₂O переходит в стеклообразное состояние, а при n от 7 до 11 молекул, вода выкристаллизовывается в виде отдельной фазы.

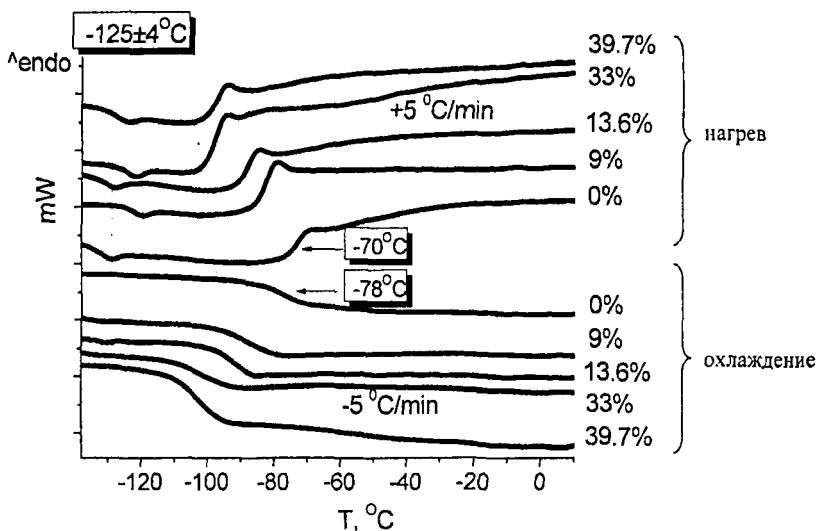


Рисунок 3 – ДСК диаграммы ИЖ и смесей ИЖ – вода (содержание воды в %)

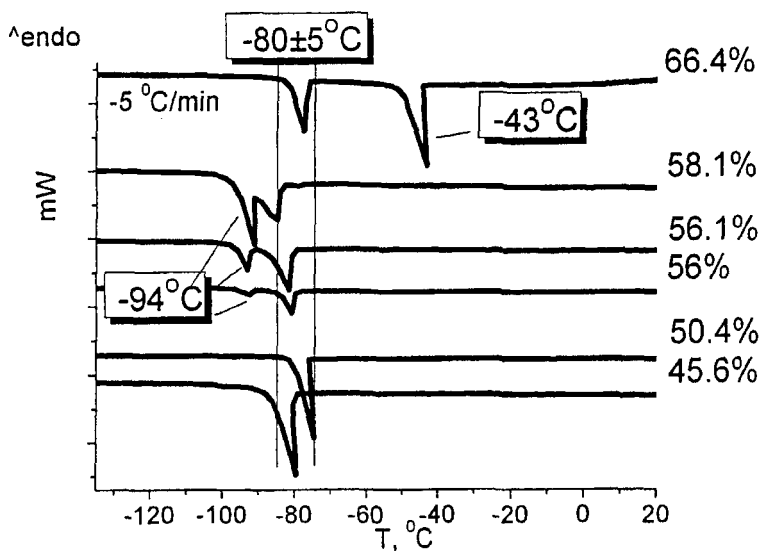


Рисунок 4 – ДСК термограмма смесей ЭМИА- H_2O (содержание воды в %), охлаждение

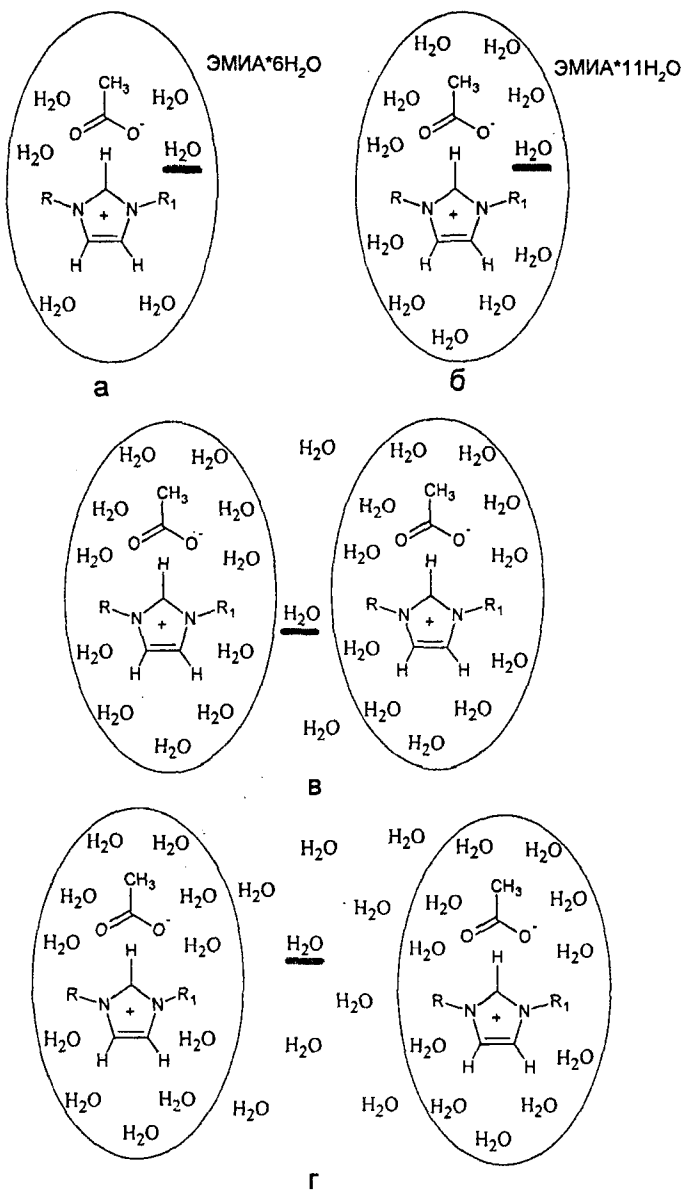


Рисунок 5 – Схемы взаимодействия ЭМИА с водой: а – комплекс ЭМИА·6H₂O; б – комплекс ЭМИА·11H₂O; в – отдельные молекулы воды, не связанные водородной связью, между комплексами ЭМИА·11H₂O; г – структура раствора ЭМИА·11H₂O в воде

Глава 6. Механизм взаимодействия фиброина шелка с ионной жидкостью. Проведено квантово-химическое моделирование α -спиральной и различных вариантов β -складчатой структуры фиброина шелка в виде модели - (Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Gly)_n-. Предложен механизм взаимодействия фиброина с ионной жидкостью по N-H...O=C водородной связи. Получены ¹H ЯМР спектры растворов фиброина шелка *Bombyx mori* в БМИХ. В области химического сдвига 5-9 м.д. появляются три группы пиков. Для проверки являются ли линии в области 8.1-8.5 м.д. линиями N-H групп, был получен ряд спектров раствора фиброина шелка при различных температурах.

Таблица 3. Линии ¹H ЯМР спектра раствора фиброина в хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия при различных температурах

Линия, м.д. (25°C)	Линия, м.д. (35°C)	Линия, м.д. (45°C)	Линия, м.д. (55°C)	Линия, м.д. (65°C)
6.62	6.63	6.64	6.65	6.67
7	7	7	7	7
8.37	8.35	8.33	8.3	8.28
8.66	8.62	8.59	8.56	8.54

Наблюдается смещение линий 8.37 и 8.66 в область более сильного поля – это доказывает, что они принадлежат N-H группам. Величина $\Delta\delta/\Delta T \leq 3 \cdot 10^{-3}$ м.д., что свидетельствует о наличии внутримолекулярных водородных связей N-H...O=C. Это соответствует тому, что фиброин шелка в растворе ионной жидкости может сохранять вторичную структуру.

Глава 7. Механизм взаимодействия и растворенное состояние целлюлозы в ионной жидкости. В квантово-химических расчетах рассмотрены модели целлюлозы в виде двух и трех остатков β -глюкозы. Методом Хартри-Фока в базисе 6-31G* доказано, что взаимодействие целлюлозы с ИЖ представляет собой атаку анионом растворителя гидроксильных групп фрагментов целлюлозы, в результате которой разрушаются внутри- и межмолекулярные связи в целлюлозе O2H2...Ob` и Ob`N2`...O3``.

Для изучения растворенного состояния целлюлозы в растворе ионной жидкости использовали метод статического светорассеяния (СС). Изучены растворы целлюлозы в ацетате 1-этил-3-метилимидазолия, а также растворы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) в ацетате 1-этил-3-метилимидазолия и в этаноле.

Индекс рефракции растворителя n_0 и инкремент индекса рефракции dn/dc для растворов полимеров приведены в таблице 4. В растворе этанола методом СС показано существование одиночных молекул ГПЦ (таблица 5). Размер частиц ГПЦ, экстрагированных из растворов ИЖ, остается значительным после растворения в этаноле.

Таблица 4. Индексы рефракции и инкременты индексов рефракции ($t = 25^{\circ}\text{C}$)

Растворитель/полимер	n_0	dn/dc
ЭМИА/целлюлоза	1.5022	0.06
ЭМИА/гидроксипропилцеллюлоза	1.5022	0.06
Этанол/гидроксипропилцеллюлоза	1.3591	0.15
Этанол/гидроксипропилцеллюлоза (экстрагированная из раствора ИЖ)	1.3591	0.17

Таблица 5. Параметры макромолекул ГПЦ в растворах по данным статического светорассеяния

Раствор	R, nm	M, g/mol
ГПЦ в этаноле	74	160 000
ГПЦ в ЭМИА	188	7 280 000
ГПЦ (экстрагированная из ИЖ) в этаноле	97	1 510 000

Необходимо отметить, что агрегаты в этаноле разрушаются со временем. После хранения раствора в течение двух недель в нем можно обнаружить отдельные молекулы ГПЦ.

Форма молекул ГПЦ в этаноле хорошо описывается моделью Кашасса-Хольца. Частицы полимера в растворе имеют продолговатую форму (форму проволоки). Для растворенной целлюлозы наблюдается большой разброс по размерам частиц. Молекулярный вес частиц в растворе, $1,7 \cdot 10^6$ г/моль, на порядок больше истинного молекулярного веса $9 \cdot 10^4$ г/моль, что свидетельствует об агрегации макромолекул целлюлозы в ИЖ. Одиночных молекул целлюлозы в растворе не наблюдается. Второй вириальный коэффициент имеет порядок 10^{-5} , что характерно для эффективных растворителей. Форма агрегатов очень хорошо описывается с помощью модели «мягких сфер» (рисунок 6, черные треугольники).

Термограмма образца гидроксипропилцеллюлозы экстрагированного из растворов ацетата 1-этил-3-метилимидазолия содержит два перехода с пиками 250 и 370°C (рисунок 7). Мы предполагаем, что молекулы ИЖ прочно удерживаются в структуре агрегатов гидроксипропилцеллюлозы, причем удерживаются там даже после 7 дней диализа.

При растворении в ионной жидкости полимеры частично сохраняют свою вторичную структуру, и растворения до отдельных молекул не происходит.

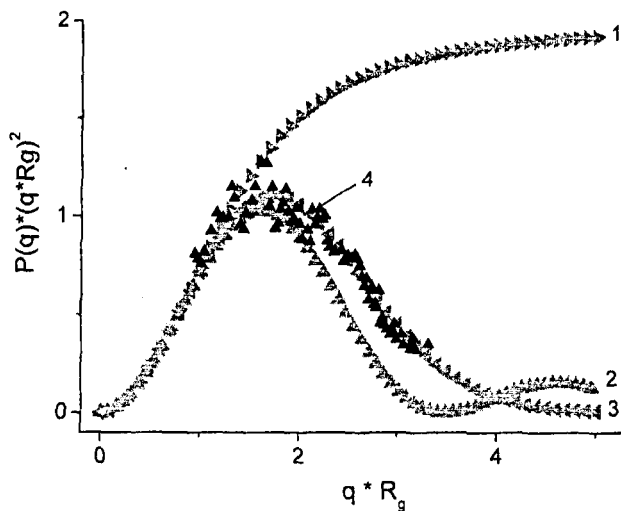


Рисунок 6 – Графики в координатах метода Kratky для моделей и для целлюлозы в ацетате 1-этил-3-метилимидазолия 1-монодисперсная спираль (Дебай), 2-твердые сферы; 3-мягкие сферы (Гюннер); 4-эксперимент

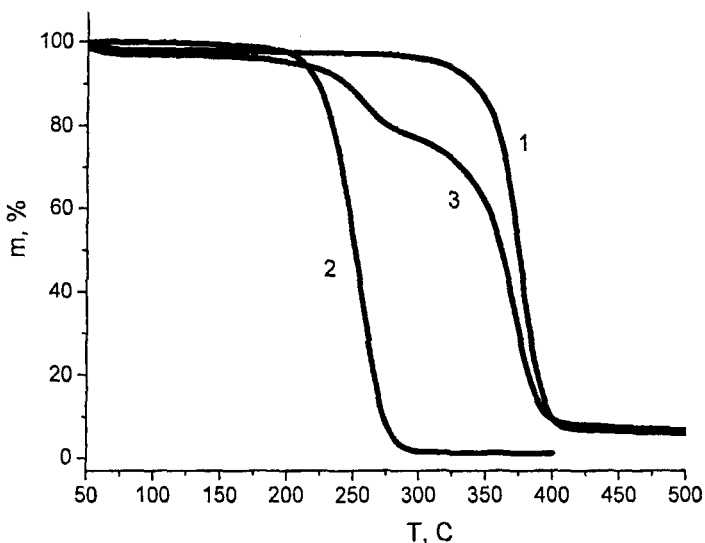


Рисунок 7 – ТГА: 1 – исходный образец кристаллической гидроксипропилцеллюлозы; 2 – ацетат 1-этил-3-метилимидазолия; 3 – гидроксипропилцеллюлоза, экстрагированная из ацетата 1-этил-3-метилимидазолия

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Структура и электронное строение ионных жидкостей были детально изучены с помощью квантово-химических методов расчета и ^1H ЯМР спектроскопии высокого разрешения:
 - доказано, что анион с наибольшей вероятностью координирует вокруг атома N2 имидазольного кольца;
 - установлено наличие сильного сопряжения в имидазольном кольце катиона, атомы водорода H2 , H4 , H5 могут взаимодействовать через четыре связи;
 - рассчитаны константы спин-спинового взаимодействия;
 - предложено рассматривать ИЖ как вещества, не имеющие дальнего порядка.
2. Установлены закономерности взаимодействия ионных жидкостей с водой:
 - ионные жидкости, способные растворять целлюлозу и фиброин, являются сильно гидрофильными, $\Delta\text{H} = -11 \text{ кДж/моль}$ для ацетата 1-этил-3-метил-имидазолия;
 - особенности структуры и фазового состояния системы ацетат 1-этил-3-метилимидазолия- H_2O изучены в широком диапазоне соотношений компонентов и температур. Температура замерзания связанной воды в структуре ИЖ составляет: $-80 \pm 5^\circ\text{C}$ и -94°C . Показано, что при взаимодействии ИЖ с водой происходит образование комплексов ЭМИА- $n\text{H}_2\text{O}$, где $n \leq 11$.
3. Охарактеризован механизм взаимодействия и растворенное состояние данных природных полимеров в ИЖ:
 - при растворении в ИЖ полимеры частично сохраняют свою вторичную структуру. С помощью ^1H ЯМР спектроскопии доказано, что при растворении в ионной жидкости фиброина шелка, в нем сохраняются внутримолекулярные водородные связи $\text{N-H}\dots\text{O}=\text{C}$;
 - представлены форма и геометрические параметры макромолекул целлюлозы и гидроксипропилцеллюлозы в растворах ионных жидкостей, проведено сравнение между растворенной формой ГПЦ в ионной жидкости и в этаноле;
 - по данным статического светорассеяния установлено, что в растворе ИЖ существуют агрегаты с молекулярной массой более 10^6 г/моль из макромолекул полимера.

Полученные данные о растворенном состоянии целлюлозы и фиброина могут быть использованы не только для понимания механизма растворения изученных полимеров в ионных жидкостях, но и для организации технологического процесса получения волокон и пленок с заданными свойствами из этих растворов.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Кузьмина О.Г., Сашина Е.С., Новоселов Н.П., Трошенкова С.В. Ионные жидкости как новый класс растворителей природных полимеров // «Современные волокнистые материалы, перспективы получения и использования»: Сб. науч. трудов междунар. науч. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. Меоса и 60-летию каф. технол. хим. волн и композ. матер. СПГУТД, СПб, 2007. – С. 101-113.

2. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Петренко В.Е., Трошенкова С.В. Квантово-химические расчеты взаимодействия фрагментов полисахаридов с N-метилморфолин-N-оксидом // «Физико-химия полимеров»: Сб. науч. трудов. Вып. 13. Тверской гос. университет, Тверь, 2007. – С. 121-125.

3. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Трошенкова С.В., Петренко В.Е. Сравнительное исследование взаимодействия фрагментов молекул целлюлозы и хитозана с N-метилморфолин-N-оксидом ab initio методом // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 53–58.

4. Новоселов Н.П., Кузьмина О.Г., Сашина Е.С., Трошенкова С.В. Ионные жидкости и их использование для растворения природных полимеров // Журнал общей химии. 2007. Т. 77. № 8. – С. 1317-1321.

5. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Петренко В.Е., Трошенкова С.В. Квантово-химическое исследование механизма растворения склеропротеинов в N-метилморфолин-N-оксиде // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. № 1. – С. 139-145.

6. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Петренко В.Е., Трошенкова С.В. Квантово-химическая модель взаимодействия гексафторизопропанола с конформационными моделями фиброина // «Физико-химия полимеров»: Сб. науч. трудов. Вып. 14. Тверской гос. университет, Тверь, 2008. – С. 158-164.

7. Кузьмина О.Г., Сашина Е.С., Новоселов Н.П., Трошенкова С.В. Ионные жидкости как новые растворители природных полимеров // Химические волокна. 2008. № 3. – С. 75-79.

8. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Петренко В.Е., Трошенкова С.В. Полуэмпирическое исследование комплекса модели фиброина с 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанолом // Химические волокна. 2008. № 4. – С. 69-71.

9. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Петренко В.Е., Трошенкова С.В. Квантово-химическое исследование взаимодействия полипептидов с хлоридом 1-бутил-3-метилимидазолия. «Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ». Сб. науч. трудов. Вып. 182. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2008. – С. 165-172.

10. Troshenkova Svetlana, Karl Friedrich Arndt. Dissolubility of the cellulose in ionic liquids by light scattering. Materialien zum wissenschaftlichen Seminar der Stipendiaten der Programme " Michail Lomonosov II" und "Immanuel Kant II" 2008/2009 Moskau, 24-25 April 2009. P 237-239.

11. Трошенкова С.В., Сашина Е.С., Новоселов Н.П. Растворенное состояние целлюлозы и ее производных в ионной жидкости по данным метода статического светорассеяния // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна 2009, №18(3), – С.25-29.

12. Трошенкова С.В., Сашина Е.С., Новоселов Н.П. Структура ионных жидкостей на основе имидазолий катиона и их смесей с водой // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. 2009, №17(2), – С. 32-36.

13. Трошенкова С.В., Сашина Е.С., Новоселов Н.П., Арндт К.-Ф., Янковски С. Структура ионных жидкостей на основе имидазола и их смесей с водой // Журнал общей химии, 2010, Вып. 4, – С. 175-181.

14. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Трошенкова С.В. Характеристика растворенного состояния целлюлозы в ионной жидкости по данным метода светорассеяния // «Физико-химия полимеров»: Сб. науч. трудов. Тверской гос. университет, Тверь, 2010, Вып. 16.

15. Трошенкова С.В., Сашина Е.С., Новоселов Н.П., Арндт К.-Ф. Светорассеяние в разбавленных растворах целлюлозы и гидроксипропилцеллюлозы в 1-этил-3-метилимидазолий ацетате // Журнал общей химии, 2010, Вып.3, – С. 479-484.

Подписано в печать 19.03.2010
Объем: 1,0 п. л. Тираж 130 экз. Заказ № 65
Отпечатано в ООО «Копи – Р»
Санкт - Петербург, пер. Гривцова, д. 1 / 64
Лицензия ПЛД №69-338 от 12.02.99г.