

УДК 544.31:547.995.1

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БЛОК-СОПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ**© 2012 г. *Н.Н. Смирнова*¹, *Л.Я. Цветкова*¹, *Л.А. Смирнова*², *А.Е. Мочалова*²,
*Ю.А. Захарова*¹, *Т.Г. Кулагина*¹, *Н.Е. Цверова*²¹НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского²Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 15.06.2012

В области 200–600 К исследовано термическое поведение блок-сополимера хитозана с метилакрилатом (мольное соотношение 1 : 2.4), хитозана и полиметилакрилата. В адиабатическом вакуумном калориметре изучена теплоемкость хитозана и блок-сополимера от 6 до 350 К, рассчитаны термодинамические функции C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Калориметрически определена энергия сгорания блок-сополимера и хитозана, вычислены их стандартная энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования при $T = 298.15$ К, а также термодинамические параметры реакции получения блок-сополимера из хитозана и метилакрилата в массе.

Ключевые слова: блок-сополимер, хитозан, теплоемкость, энергия сгорания, термодинамические характеристики.

Введение

Биологические свойства полимеров чрезвычайно разнообразны [1–3]. Например, биостойкость полимеров определяет способность материалов противостоять негативному воздействию живых организмов (главным образом микроорганизмов). Биоразлагаемость, напротив, характеризует легко утилизируемые материалы, что очень важно для защиты окружающей среды от воздействий на нее загрязнений и отходов производств. Определенная группа полимерных материалов биосовместима с живыми организмами, что особенно важно в плане получения новых материалов для хирургии, фармацевтики и трансплантологии.

Актуальная задача современного полимерного материаловедения – создание на основе синтетических и природных полимеров биоразлагаемых, биоразлагаемых–биосовместимых (со)полимеров и композитов. Среди природных полимеров предпочтение отдается классу полисахаридов – крахмалу, целлюлозе, хитину, получаемых из постоянно возобновляемых и практически неисчерпаемых источников сырья [4–6]. В качестве природного полимера, который может провоцировать биодеградацию, перспективно использование хитозана – продукта деацетилирования хитина, второго по распространенности в природе полисахарида. Интерес к нему связан с уникальными физиологическими и экологическими свойствами, такими как биосовместимость, физиологическая

активность при отсутствии токсичности, доступность и возобновляемость сырьевых источников, биодеструкция.

Следует отметить, что практически отсутствуют данные по термодинамической совместимости компонентов композиций, определяющей их эксплуатационные характеристики и долговечность. Цель настоящей работы – исследование термодинамических и теплофизических свойств (теплоемкости, расстеклования, температур термо- и термоокислительной деструкции) блок-сополимера хитозана с метилакрилатом (мольное соотношение 1 : 2.4) и составляющих его гомополимеров, определение энергии их сгорания, расчет стандартной энтальпии сгорания и термодинамических параметров образования, а также термодинамических характеристик реакции получения блок-сополимера из хитозана и метилакрилата.

В литературе имеются данные о температурной зависимости теплоемкости метилакрилата [7], полиметилакрилата [8], хитозана [9, 10], а также результаты дифференциального термического анализа образцов хитозана различного происхождения [10, 11]. Поскольку известно, что хитозан обладает высокоупорядоченной стереорегулярной структурой и свойства его заметно различаются в зависимости от сырья, из которого он выделяется, а также от способов выделения и очистки [11], то для корректности обсуждения полученных результатов нами изучены термодинамические и теплофизические

свойства не только блок-сополимера, но и исходного хитозана.

Экспериментальная часть

Характеристики изученных образцов. Исследуемый хитозан (ХТЗ) приобретен в ЗАО «Биопрогресс» Московской обл., его степень деацетилирования (СД) равна 80%, молекулярная масса, определенная вискозиметрически – $1.2 \cdot 10^5$.

Полиметилакрилат (ПМА) получали растворной полимеризацией МА в ацетоне при 333 К в присутствии ДАК (0.5 масс.% от массы мономера) до конверсии 7%. Полимер отделяли трехкратным переосаждением в диэтиловый эфир. Молекулярную массу ПМА ($M_w = 6.0 \cdot 10^5$) определяли методом гель-проникающей хроматографии при 313 К на жидкостном хроматографе *Prominence LC-20VP «Shimadzu»* с набором колонок, наполненных полистирол–дивинилбензолными стандартами с размером пор 10^6 и 10^5 Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Элюентом служил тетрагидрофуран. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПМА.

Блок-сополимер(ХТЗ/МА) получали в водно-уксуснокислом растворе полисахарида (3 масс.%) с концентрацией уксусной кислоты 6 масс.%, содержащем расчетное количество МА, при 291–296 К, в течение 24 ч, в процессе радикальной дегградации цепей полисахарида под действием иницирующей окислительно-восстановительной системы пероксид водорода – аскорбиновая кислота ($v(C_6H_8O_6)/v(H_2O_2) = 1$ моль, $v(\text{звено глюкозамина})/v(H_2O_2) = 75$ осново-моль/моль), соотношение $[MA]/[\text{звено глюкозамина}] = 2.5$ моль/осново-моль). Соотношение звеньев ХТЗ : МА в исследуемом блок-сополимере равно 1 : 2.4.

Аппаратура и методики измерений. Термическую устойчивость и термоокислительную деструкцию полимеров исследовали с помощью термомикровесов TG209F1 фирмы *Netsch Gerätebau*, Германия.

Для изучения теплоемкости (C_p°) в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ «Термис» (пос. Менделеево Московской обл.). Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [12, 13]. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при

гелиевых температурах не превышает $\pm 2\%$, она уменьшается до $\pm 0.5\%$ при повышении температуры до 40 К и до $\pm 0.2\%$ в области 40–350 К. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов по специальным компьютерным программам.

ДСК-исследования в области 200–530 К проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC204F1 *Phoenix* (ДСК) производства фирмы *Netsch Gerätebau*, Германия. Конструкция калориметра DSC204F1 и методика работы описаны, например, в работе [14]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Установлено, что используемые аппаратура и методика позволяют измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, температуры стеклования – ± 1 К, энтальпий переходов – $\pm 1\%$.

Энергию сгорания блок-сополимера и хитозана измеряли в усовершенствованном калориметре В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой [15]. Давление кислорода в бомбе было $3 \cdot 10^6$ Па. Энергетический эквивалент калориметра определяли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3. Проверка надежности работы калориметра сжиганием эталонной янтарной кислоты показала, что энергия ее сгорания соответствует паспортному значению с погрешностью 0.017%.

Результаты и их обсуждение

Изучены теплофизические и термодинамические свойства исследуемых образцов хитозана, полиметилакрилата и блок-сополимера (ХТЗ/МА) состава 1 : 2.4. Термогравиметрические исследования выявили, что ХТЗ, ПМА и блок-сополимер(ХТЗ/МА) в инертной атмосфере термически устойчивы вплоть до 480, 573 и 480 К соответственно. Изучение термоокислительной деструкции показало, что термическая устойчивость ХТЗ, ПМА и блок-сополимера в кислородной среде уменьшается на 15 К.

Результаты проведенного ДСК-исследования ХТЗ показали, что при нагревании исходного образца в области 293–423 К имеет место эндоэффект, обусловленный испарением воды, содержащейся в данном образце ХТЗ. В процессе повторного исследования охлажденного обезвоженного образца обнаружены два релаксационных перехода эндотермического характера: в области 315–335 К и в интервале 363–393 К.

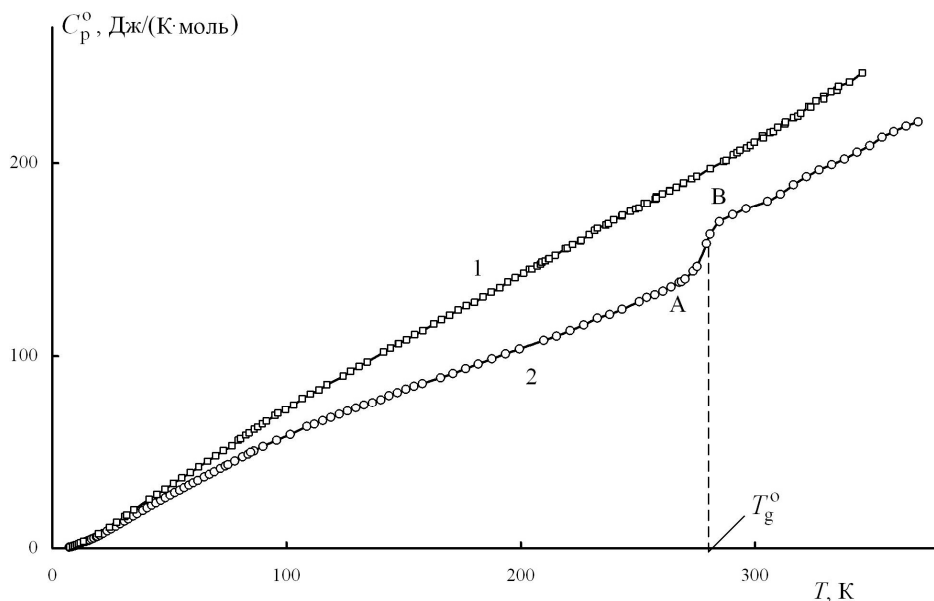


Рис. Теплоемкость хитозана (1) и блок-сополимера(ХТЗ/МА) (2). АВ – теплоемкость в интервале расстеклования блока ПМА, T_g^0 – температура расстеклования блока ПМА

Полученные результаты аналогичны литературным данным для ХТЗ с тождественной степенью деацетилирования [10]: в безводном ХТЗ проявляется β -переход ($T_\beta = 320$ К) и два температурных интервала расстеклования ($T_{g1}^0 = 347$ К, $T_{g2}^0 = 413$ К). β -Переход авторы работы [16] объясняют либрацией пиранозных колец вокруг глюкозидной связи, а два температурных интервала расстеклования – неоднородной структурой хитозана, который, как и целлюлоза, состоит из аморфных и высокоупорядоченных областей [17].

Таким образом, нами в исследованном образце ХТЗ в области 315–335 К наблюдался β -переход с $T_\beta = 326$ К, а в области 363–393 К – расстеклование $T_{g1}^0 = 373$ К. Второе расстеклование в условиях нашего эксперимента не обнаружено.

Аналогичные ДСК-исследования первоначально охлажденного до 190 К исходного образца блок-сополимера(ХТЗ/МА) показали, что при последующем его нагревании имеет место связанный с удалением воды из образца эндозффект, заканчивающийся при 430 К. В процессе повторного нагревания охлажденного обезвоженного сополимера в интервале 282–285 К наблюдается релаксационный переход. Известно [8], что температура стеклования ПМА равна 285 К, поэтому наблюдаемый нами переход можно объяснить расстеклованием блока полиметилакрилата в блок-сополимере(ХТЗ/МА), причем T_g^0 оказалась равной 284 ± 1 К. Полученное нами значение T_g^0 совпадает с литературным [8] для гомополимера ПМА в пределах погрешности их определения.

Теплоемкость ХТЗ и блок-сополимера (ХТЗ/МА) изучена в области 6–350 К. Перед исследованиями образцы ХТЗ и сополимера были откачаны в вакууме при температуре 430 К до постоянной массы для удаления связанной и адсорбционной воды. Экспериментальные значения теплоемкости и сглаженные кривые приведены на рисунке.

Видно, что в изученной области температур теплоемкость ХТЗ плавно увеличивается с ростом температуры. В случае блок-сополимера (ХТЗ/МА) в диапазоне 268–290 К проявляется расстеклование аморфного блока ПМА, в остальном температурная зависимость C_p^0 не имеет каких-либо особенностей. Температуру расстеклования $T_g^0 = 280 \pm 1$ К определили по зависимости $S^\circ(T) - S^\circ(0) = f(T)$ [18]. Полученное методом прецизионной калориметрии значение T_g^0 блока полиметилакрилата в блок-сополимере(ХТЗ/МА) хорошо совпадает с определенным нами значением методом ДСК и со значением T_g^0 гомополимера ПМА [8].

Термодинамические функции

Необходимые для расчета стандартных термодинамических функций значения теплоемкости полимеров в области от 0 К до температуры начала измерений получали экстраполяцией зависимости $C_p^0 = f(T)$ по уравнению

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (1)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры, с которыми уравнение (1) описывает эксперимен-

Таблица 1

Термодинамические функции хитозана, СД = 80%, ММ условного звена = 169.565 г/моль, $p = 0.1$ МПа

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж/(К}\cdot\text{моль)}$	$H^\circ(T)-H^\circ(0), \text{кДж/моль}$	$S^\circ(T)-S^\circ(0), \text{Дж/(К}\cdot\text{моль)}$	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$
5	0.209	0.000310	0.0696	0.0000871
25	11.34	0.09472	5.332	0.03864
50	32.18	0.6379	19.62	0.3431
100	72.75	3.258	54.31	2.173
150	107.8	7.778	90.49	5.796
200	141.6	14.01	126.1	11.21
250	176.6	21.97	161.5	18.40
298.15	209.1	31.24	195.3	26.99
300	210.4	31.63	196.6	27.36
350	249.4	43.13	232.0	38.07

Таблица 2

Термодинамические функции блок-сополимера(ХТЗ/МА), ММ условного звена = 110.682 г/моль, $p = 0.1$ МПа

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж/(К}\cdot\text{моль)}$	$H^\circ(T)-H^\circ(0), \text{кДж/моль}$	$S^\circ(T)-S^\circ(0), \text{Дж/(К}\cdot\text{моль)}$	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$
5	0.183	0.000221	0.0611	0.0000762
25	9.925	0.08330	4.765	0.03585
50	27.42	0.5510	17.03	0.3006
100	58.39	2.713	45.77	1.864
150	82.10	6.248	74.12	4.870
200	103.7	10.90	100.7	9.247
250	128.0	16.67	126.4	14.93
298.15	176.8	23.89	152.6	21.62
300	177.6	24.21	153.7	21.90
350	209.6	33.90	183.5	30.33

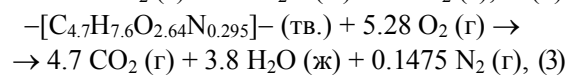
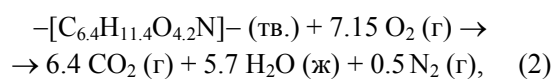
тальные значения C_p° ХТЗ и блок-сополимера (ХТЗ/МА) в интервале 7–13 К с погрешностью $\pm 1.6\%$. При расчете термодинамических функций (табл. 1 и 2) по известным методикам [19] принимали, что при $T < 7$ К это уравнение с подобранными параметрами воспроизводит значения C_p° ХТЗ и блок-сополимера с той же погрешностью.

Интересно отметить, что отклонения теплоемкости и энтропии блок-сополимера от аддитивных значений соответствующей механической смеси ХТЗ и ПМА не превышают, в основном, 2% в широкой области температур, что может говорить об очень несущественном отличии степени упорядоченности блок-сополимера и соответствующей механической смеси.

Термодинамические характеристики сгорания и образования

Образцы хитозана и блок-сополимера (ХТЗ/МА) сжигали в полиэтиленовых ампулах в тонкостенном кварцевом тигле; энергия сгорания полиэтилена была оценена в предварительных опытах: $\Delta_c U(\text{ПЭ}) = -46744 \pm 8$ Дж/г.

Перед сжиганием образцы ХТЗ и сополимера были откачаны в вакууме при температуре 430 К до постоянной массы. Сгорание было полным и соответствовало уравнениям:



в скобках указаны физические состояния исходных соединений и продуктов сгорания (тв. – твердое, г – газообразное, ж – жидкое).

Данные опытов по определению энергии сгорания хитозана и блок-сополимера приведены в табл. 3. При расчете энергии сгорания в условиях калориметрической бомбы $\Delta_c U$ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание вспомогательного вещества, хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, образование раствора HNO_3 . На основе приведенных в табл. 3 средних значений энергий сгорания $\Delta_c \bar{U}$ ХТЗ и блок-сополимера рассчитали их энергии сгорания при стандартном давлении $\Delta_c U^\circ$, которые, в свою очередь, использовали для вычисления стандартной энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$). Необходимые для расчетов значения стандартной энтальпии образования жидкой воды и газообразного диоксида углерода взяты из справочника [20].

Полученные значения, приведенные в табл. 4, соответствуют энтальпиям реакций (2) и (3) при 298.15 К и стандартном давлении.

Таблица 3

Данные опытов по определению энергии сгорания хитозана (СД = 80%) и блок-сополимера(ХТЗ/МА), $T = 298.15$ К

Полимер	Число опытов	m , г	$m(\text{ПЭ})$, г	Q , Дж	$\frac{m^3(\text{CO}_2) \times m^{\text{B}}(\text{CO}_2)^{-1} \times 100\%}{\times 100\%}$	$-\Delta_c \bar{U}$, кДж/моль
ХТЗ	6	0.19882–0.29650	0.17203–0.22790	11938.1–16484.9	99.70–99.41	3228.9 ± 6.9
Блок-сополимер (ХТЗ/МА)	6	0.12121–0.15705	0.11161–0.13693	9866.02–14483.7	99.30–99.18	2341.8 ± 0.9

Примечание: m , $m(\text{ПЭ})$ – массы навесок исследуемого образца и вспомогательного вещества полиэтилена (ПЭ) соответственно; Q – общее количество энергии, выделяющееся при сжигании вещества в опыте в условиях калориметрической бомбы; $m^3(\text{CO}_2)/m^{\text{B}}(\text{CO}_2) \times 100\%$ – отношение масс CO_2 , найденной в продуктах сгорания полимера и вычисленной по его химической формуле; $-\Delta_c \bar{U}$ – среднее значение энергии сгорания.

Таблица 4

Стандартные энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$) и образования ($\Delta_f H^\circ$) хитозана (СД = 80%) и блок-сополимера(ХТЗ/МА), кДж/моль, $T = 298.15$ К

Полимер	$-\Delta_c \bar{U}$	$-\Delta_c U^\circ$	$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$
ХТЗ	3228.9 ± 6.9	3226.8 ± 6.9	3227.1 ± 6.9	920.5 ± 6.9
Блок-сополимер (ХТЗ/МА)	2341.8 ± 0.9	2340.2 ± 0.9	2341.2 ± 0.9	594.5 ± 0.9

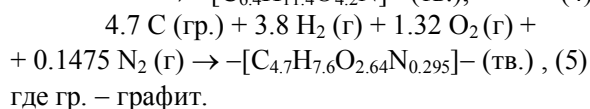
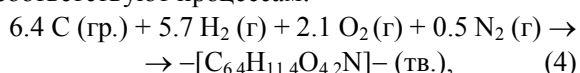
Таблица 5

Термодинамические параметры блок-сополимеризации хитозана и метилакрилата в массе*, $p = 0.1$ МПа

T , К	$-\Delta_{\text{cop}} H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{cop}} S^\circ$, Дж/(К·моль)	$-\Delta_{\text{cop}} G^\circ$, кДж/моль
100	57.5	13.2	56.2
200	66.7	62.3	54.2
298.15	69.2	73.2	47.4
300	69.2	73.1	47.3

* Погрешность значений $\Delta_{\text{cop}} H^\circ$ в пределах ±7 кДж/моль, $\Delta_{\text{cop}} S^\circ$ – ±5 Дж/(К·моль), $\Delta_{\text{cop}} G^\circ$ – ±8 кДж/моль.

Значения $\Delta_c H^\circ$ использовали при вычислении энтальпий образования хитозана и блок-сополимера при температуре 298.15 К и давлении 0.1 МПа (табл. 4). Полученные величины соответствуют процессам:



Термодинамические характеристики сополимеризации хитозана и метилакрилата

Энтальпия сополимеризации $\Delta_{\text{cop}} H^\circ$ при 298.15 К и стандартном давлении рассчитана по энтальпиям сгорания реагентов: блок-сополимера, хитозана (табл. 4) и метилакрилата ($\Delta_c H^\circ(\text{ж}) = -2069.4 \pm 0.67$ кДж/моль [21]). При других температурах $\Delta_{\text{cop}} H^\circ(T)$ вычислена по формуле Кирхгоффа (табл. 5). Температурная зависимость теплоемкости, температура и энтальпия плавления метилакрилата определены ранее [7], $C_p^\circ = f(T)$ хитозана и блок-сополимера – в настоящей работе. Энтропии сополимеризации

$\Delta_{\text{cop}} S^\circ(T)$ (табл. 5) вычислены по значениям энтропий реагентов: энтропии метилакрилата опубликованы ранее [7], хитозана и блок-сополимера – приведены выше. Стандартные значения функции Гиббса полимеризации $\Delta_{\text{cop}} G^\circ(T)$ (табл. 5) рассчитаны по энтальпии и энтропии реакции при соответствующих температурах.

Значения энтальпии и энтропии сополимеризации в изученной области температур отрицательны за исключением $\Delta_{\text{cop}} S^\circ(0)$. Из этого следует, что процесс имеет верхнюю предельную температуру T_{ceil}° и при $T > T_{\text{ceil}}^\circ$ возможна деполимеризация блок-сополимера до исходных реагентов. Оценка T_{ceil}° [22] дает значение ≈ 950 К, т.е. блок-сополимер разлагается существенно ниже T_{ceil}° .

Следует отметить, что различие, например при 298.15 К, значений энтальпии сополимеризации ХТЗ и МА (–69.2 кДж/моль) и энтальпии полимеризации МА (–84.5 кДж/моль [23]) вероятно обусловлено, кроме разрыва двойных С=С-связей в МА и образования С–С-связей в блоке ПМА, разрывом связей в ХТЗ и образованием химических связей между блоками ХТЗ и ПМА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственный контракт № 16.740.11.0035 от 01.09.2010).

Список литературы

1. Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов. Учебное пособие. Тамбов: Изд-во Тамбовского гос. техн. ун-та, 2005. 80 с.
2. Легонькова О.А., Сухарева Л.А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. М.: РадиоСофт, 2004. 272 с.
3. Vroman I., Tighzert L. // *Materials*. 2009. № 2. P. 307–344.
4. Rinaudo M. // *Prog. Polym. Sci.* 2006. V. 31. № 7. P. 603–632.
5. Ванников А.В. // *Высокомолек. соед. А*. 2009. Т. 51. № 4. С. 547–551.
6. Daniela Cupelli et al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009. V. 93. № 11. P. 2008–2012.
7. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1984. С. 55.
8. Рабинович И.Б., Лебедев Б.В. // *Труды по химии и химической технологии: Межвуз. сб. / Горький: Изд-во ГГУ, 1967. Вып. 2 (18). С. 36–41.*
9. Цветкова Л.Я., Новоселова Н.В., Голицин В.П., Иванов А.В., Хлюстова Т.Б., Урьяш В.Ф. // *Журн. хим. термодинамики и термохимии*. 1993. Т. 2. № 1. С. 88–93.
10. Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Ларина В.Н., Варламов В.П. и др. // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2007. № 3. С. 98–104.
11. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 119–129.
12. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623–637.
13. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шibaкин В.Ф. // *Приборы и техника эксперимента*. 1985. Т. 6. С. 195–197.
14. Honhe G.W.H., Hemminger W.F., Flammerheim H.F. *Differential scanning calorimetry*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
15. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // *Журн. физ. химии*. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351–1358.
16. Garn P.D., Menis O. // *Amer. Chem. Soc.: Polym. Prepr.* 1976. V. 17. P. 151–156.
17. Генин Я.В., Скляр А.М., Цванкин Д.Я., Гамзаде А.К., Рогожин С.В., Павлова С.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1984. Т. 26. № 11. С. 2411–2416.
18. Alford S., Dole M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. V. 77. P. 4774–4777.
19. Lebedev B.V. // *Thermochemica Acta*. 1997. V. 297. P. 143–149.
20. Chase Jr. MW. NIST-JANAF thermochemical tables, 4-th ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr.* 1998; 9:1951. Database <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
21. Hall H.K., Jr.; Baldt J.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 140–145.
22. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. *Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов*. Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 1999. 274 с.
23. Evans A.G., Tyrrell E. // *J. Polymer Sci.* 1947. V. 2. P. 387–391.

THERMODYNAMIC AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMER OF CHITOSAN AND METHYL ACRYLATE

N.N. Smirnova, L.Ya. Tsvetkova, L.A. Smirnova, A.E. Mochalova, Yu.A. Zakharova, T.G. Kulagina, N.E. Tserova

Thermal behavior of block copolymer of chitosan and methyl acrylate (molar ratio 1 : 2.4), chitosan and poly(methyl acrylate) has been studied in the 200–600 K region. The heat capacity of chitosan and block copolymer has been studied in the 6–350 K region by the adiabatic vacuum calorimetry technique, thermodynamic functions C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ have been calculated from $T \rightarrow 0$ to 350 K. The combustion energy of the block copolymer and chitosan has been measured calorimetrically, their standard enthalpy of combustion and thermodynamic characteristics of formation at $T = 298.15$ K and $p = 0.1$ MPa, as well as thermodynamic parameters of the block copolymer synthesis from chitosan and methyl acrylate have been calculated.

Keywords: block copolymer, chitosan, heat capacity, combustion energy, thermodynamic characteristics.