

Глава 6. Радиационно-химические технологии

6.1. Введение

Радиационная химия это одно из наиболее активно используемых применений электронных пучков. Благодаря тому, что электроны химически «чисты» и, в отличие от катализаторов, не вносят изменений в состав реагентов имеется возможность получения особо чистых веществ. Кроме того, электроны имеют высокие удельные потери энергии, что позволяет сконцентрировать выделение энергии в небольших объемах и стимулировать проведение различных химических реакций.

В данной работе основной акцент направлен именно на особенности применение НЭП, так как вопросы самой радиационно-химической технологии подробно рассмотрены в специальной литературе [6.4].

Относительно низкая энергия получаемых электронов НЭП затрудняет их использование для облучения больших объемов материалов. Следствием этого ограничения, в тоже время, является относительно низкая радиационная опасность НЭП и простота создания радиационной защиты. Последнее очень существенно для внедрения радиационных технологий непосредственно в химико-технологические процессы, например, совместить производство и радиационную обработку полимерных пленок, трубок и покрытий. НЭП прекрасно подходят для проведения подобных реакций.

Высокое удельное энерговыделение НЭП и частотный принцип работы ускорителей типа УРТ позволяет с одной стороны проводить реакции в тонких слоях с быстрой сменой реагентов под пучком, а с другой точно дозировать ввод энергии в процесс за счет подбора частоты работы ускорителя.

Работы по разработки основ радиационных технологий были инициированы и выполнялись совместно с сотрудниками Института органического синтеза УрО РАН: д.х.н. Ю.Г. Ятлуком и Л.Г. Суровцевым. Были получены следующие результаты:

- Установлен эффект влияния облучения НЭП на адгезионные свойства пленки из фторопласта при дозах около 10 Мрад, при облучении в выбранном мономере, образуется сополимер на поверхности фторопласта, что позволяет получать адгезию к алюминию - 1 бал (высший при четырехбалльной системе);
- Установлен эффект влияния облучения НЭП на поверхность фторопласта. При дозах около 10 Мрад, при облучении в выбранном мономере, образуется сополимер на поверхности фторопласта, что позволяет производить склейку фторопласта эпоксидным компаундом с прочностью на разрыв до 100 Н/см;

- Разработаны основы технологии получения красителя-ингибитора радикально-цепных реакций мономеров на основе акриловой кислоты;
- Разработаны основы технологии приклейки бумажного шпона к древесно-волокнистой плите, с одновременным нанесением лакового покрытия;
- Разработаны основы технологии загущения растворов метилцеллюлозы, которая используется в качестве операционно-протектирующей жидкости в микрохирургии глаза, с одновременной стерилизацией;
- Разработаны основы технологии гидрофилизации поверхности полиметилметакрилата, который используется при производстве искусственных хрусталиков глаза.

К сожалению эти работы не нашли до настоящего времени применения, поэтому остановимся на более счастливых, в этом плане, работах.

6.2. Модификация поверхности полимеров

Работы выполнялись совместно с ЗАО «НИИХИТ-2» (г. Саратов). Целью работы явилось выяснение возможности замены в процессе изготовления сепарационного материала ускорителя электронов ЭУ-0,4 (на базе ранее выпускаемого промышленностью рентгеновского аппарата РУП-400 [6.1]) на частотный наносекундный ускоритель электронов УРТ-0,5 [6.2].

Сепаратор изготавливался облучением полиэтиленовой пленки ускоренными электронами с последующей привитой сополимеризацией акриловой кислоты, отмывкой водой и сушкой.

Сравнивались два варианта радиационно-химически модифицированной ПЭП:

1) облученной на УРТ-0,5 дозами 8, 10, 12, 17 Мрад (дозиметрия осуществлялась дозиметром ЦДП-2-2Ф [6.3]);

2) серийно облученной на ЭУ-0,4 дозой 10 Мрад (дозиметрия осуществлялась ТАЦ-дозиметром).

Качество полученного сепаратора оценивалось по следующим показателям: степень прививки, щелочепитаемость, абсолютное электросопротивление, прочность на разрыв, относительное удлинение, химическая стойкость при поляризации, набухаемость, катионитовые свойства, работоспособность в ХИТ.

Облучение на ускорителе УРТ-0,5 имеет отличительные особенности: через две недели хранения облученной ПЭП степень прививки, акриловой кислоты составляет 60-69%, т.е. в 2,5 раза меньше, чем у серийной ПЭП с аналогичным сроком хранения

(таблица 6.1, рис. 6.1), но абсолютное электросопротивление при заданной степени прививки соответствует принятой норме (не более $0,13 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) (таблица 6.1, рис. 6.2). С увеличением времени хранения и дозы облучения степень прививки у ПЭП, облученной на УРТ-0,5 возрастает (рис. 6.1) и, соответственно, снижается абсолютное электросопротивление (рис. 6.2).

Щелочевпитываемость (таблица 6.1), прочность на разрыв и относительное удлинение (таблица 6.2) у привитой ПЭП, облученной на УРТ-0,5 не менее, чем при облучении, на ЭУ-0,4.

Комплексообразующая способность с ионами меди у пленки, облученной на УРТ-0,5 и ЭУ-0,4 в пределах 16,2-18,7%, и 18,0-19,9% соответственно, т.е. практически одинакова (таблица 6.2). Набухаемость у привитой ПЭП также одинакова 173-174% (таблица 6.2). Доказано отсутствие деструкции привитой ПЭП, облученной на УРТ-0,5 при поляризации блока электродов током плотностью $0,6-0,9 \text{ А/дм}^2$ в течение 46 часов. Работоспособность ХИТ с привитым сепаратором, облученной на УРТ-0,5, на уровне работоспособности ХИТ с сепаратором, облученным на ЭУ-0,4.

Таким образом, было установлено, что ускоритель электронов УРТ-0,5 может использоваться для радиационно-химического модифицирования ПЭП с целью получения унифицированного сепаратора для щелочных ХИТ. На основе этих экспериментов был разработан ускоритель УРТ-0,5М (рис. 6.3), с шириной пучка 400 мм, который был поставлено по контракту в ЗАО «НИИХИТ-2».

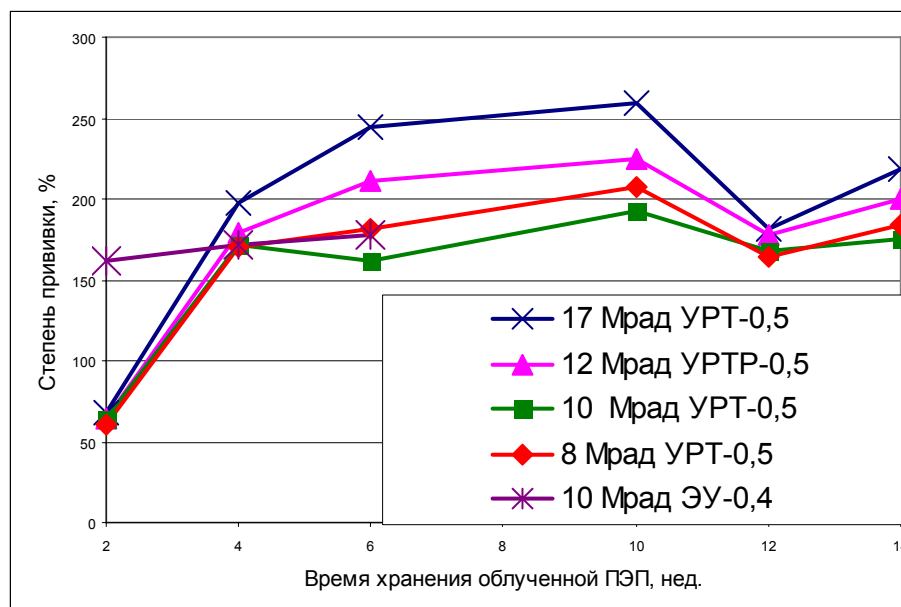


Рис.6.1 Зависимость степени прививки ПЭП, облученной на ускорителях УРТ-0,5 и ЭУ-0,4, от времени хранения.

Таблица 6.1. Показатели привитой ПЭП, облученной на УРТ-0,5 и ЭУ-0,4 в зависимости от времени хранения (пост-эффект).

Ускоритель	Доза облучения, Мрад	Время хранения облученной ПЭП	Степень прививки, %	Щелочевпитываемость, %	Абсолютное электросопротивление Ом см ²
УРТ-0,5	8	2 недели	60	651	0,10
	10		64	802	0,086
	12		66	831	0,084
	17		69	859	0,072
ЭУ-0,4	10	2 недели	161	743	0,068
УРТ-0,5	8	4 недели	167	727	0,075
	10		173		0,063
	12		180		0,067
	17		199		0,042
ЭУ-0,4	10	4 недели	173	773	0,069
УРТ-0,5	8	6 недель	182	666	0,083
	10		185		0,072
	12		214		0,067
	17		244		0,053
УРТ-0,5	10	6 недель	177	793	0,050

Таблица 6.2. Показатели привитой пленки, облученной на ускорителе УРТ-0,5 и ЭУ-0,4.

Ускоритель	Доза облучения, Мрад	Хранение пленки до прививки	Степень прививки %	Прозрачность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Комплексообразующая способность, %	Набухаемость%
УРТ-0,5	8	6 недель	176-187	221-244 n=5 ср=223	112-135 n=5 ср=129	16,2-18,7	174
	10	4 недели	161-186	189-232 n=5 ср=210	98-123 n=5 ср=110		
ЭУ-0,4	10	9 недель	143-245	134-198 n=5 ср=160	93-126 n=5 ср=113	18,0-19,9	173
Нормы ТУ ЖФИР 0.503.001				Не менее 30	Не менее 25		

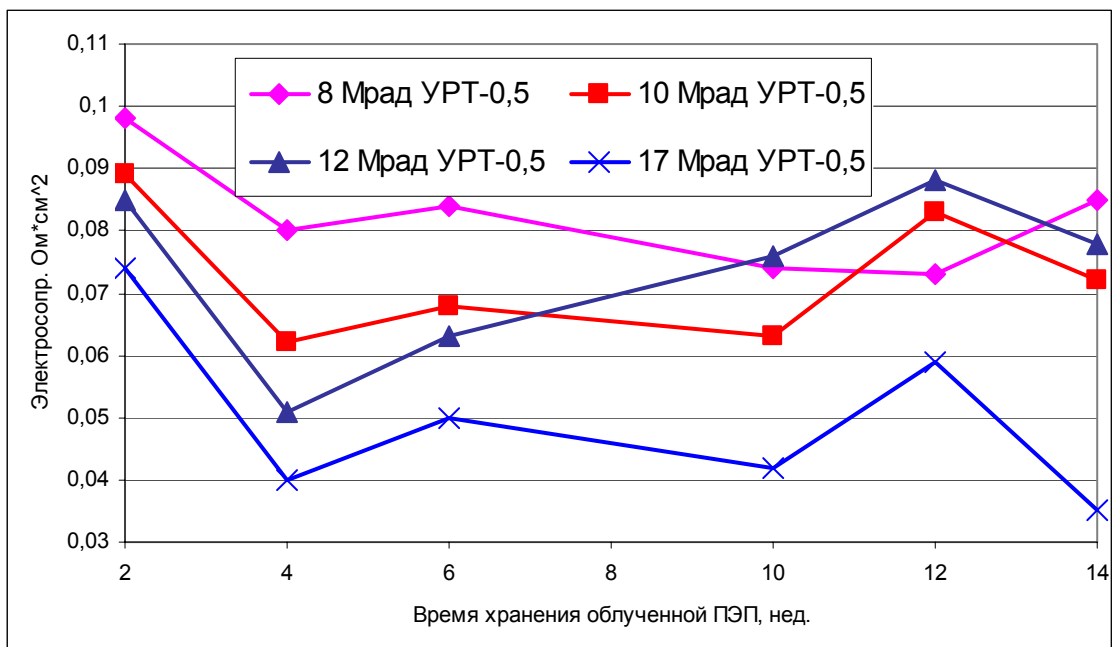


Рис. 6.2 Зависимость электросопротивления (край ленты) от времени хранения ПЭП.



Рис. 6.3 Ускоритель УРТ-0,5М в ЗАО «НИИХИТ-2».

6.3 Технология производства сорбентов

Работы по разработки основ данной технологии выполнялись совместно с группой д.х.н. Ю.Г. Ятлука из Института органического синтеза УрО РАН.

Хитозан (деацетилированное производное хитина) – полимер природного происхождения, содержит в своей структуре первичную аминогруппу, что позволяет его использовать в качестве полимерного комплексообразователя. Введение дополнительных хелатообразующих групп может увеличить устойчивость образующихся комплексов, а также изменить селективность взаимодействия с ионами металлов. Известно, что некоторые карбоксиэтилпроизводные аминов обладают высокой селективностью к ионам меди.

Частичное поперечное связывание хитозана дифункциональными реагентами осуществляется для синтеза сорбентов, устойчивых в кислой среде. Сорбционная способность зависит от степени сшивания и в основном понижается с ее повышением.

Исследованием извлечения ионов меди(II) из водных растворов на хитозане и поперечно сшитых хитозанах занимались в работе [6.5]. Хитозаны были поперечно сшиты глутаровым альдегидом (X-GLA), эпихлоргидрином (X-ECH) и диглицидоловым эфиром этиленгликоля (X-EGDE) при мольном соотношении реагентов 1:1. Исследовалась зависимость сорбции от величины pH, временем сорбции концентрации ионов меди(II) и пр. Используемый образец хитозана имел степень деацетилирования примерно 58%. Найдено, что для хитозана, X-GLA и X-ECH достижение равновесия происходит примерно за 60 мин., для X-EGDE – за 90 мин. Величины максимальной емкости (Cu): хитозан 1.27 ммоль/г; X-GLA 0.94 ммоль/г; X-ECH 0.98 ммоль/г; X-EGDE 0.72 ммоль/г.

В работе [6.6] проведено облучение карбоксиметилхитина (KMXT) и карбоксиметилхитозана (KMХ) высокоэнергетическим электронным пучком для получения поперечно сшитых структур и детально исследовали свойства полученных гидрогелей. В работе [6.7] исследована сорбция ионов меди этими сорбентами. Величины максимальной емкости, рассчитанные по уравнению изотермы Лангмюра, составляют 2.54 моль/г в случае KM-хитина и 2.71 ммоль/г в случае KM-хитозана. Константы сорбции соответственно 0.34 л/моль и 0.57 л/моль.

Основным недостатком методов сшивания хитозанов дифункциональными реагентами является повышение их молекулярной массы за счет сшивок. Это приводит к понижению сорбционной емкости получаемого сорбента. Поэтому было исследовано сшивание нового

производного хитозана – карбоксиэтилхитозана (КЭХ) посредством НЭП в качестве сшивающего агента, что понятно к понижению сорбционной емкости привести не может.

Карбоксиэтилхитозан получался по разработанной ранее методике [6.5] в ИОС УрО РАН. Поглощенная доза сшивания выбиралась в экспериментах с полимерной основой – хитозаном. Образцы хитозана были облучены НЭП различными дозами, после чего была изучена их растворимость в 5% уксусной кислоте (экстракция в аппарате Сокслета). Полученные данные представлены на рис. 6.4.

Как видно из результатов, наименее растворим образец хитозана, облученный дозой 80 кГр. При повышении энергии сшивания до данного значения, увеличивается количество сшивков, дальнейшее повышение дозы приводит к деструкции полимера и растворимость снова увеличивается. Изучение сорбции свидетельствует, что та же энергия соответствует наибольшей сорбции (табл. 6.3). Статическая обменная емкость (СОЕ) по титруемому азоту и по количеству азота из данных элементного анализа изменяется, однако, несколько иначе (табл. 6.4).

Наибольшее количество титруемого азота не соответствует наибольшей сорбции металлов, что свидетельствует о том, что при сшивке часть азота становится недоступным даже для протонов и что в сорбции металлов принимают участие, по крайней мере, две аминогруппы соседних фрагментов молекул полимера, и только их благоприятное расположение (при определенной дозе сшивки) обеспечивает лучшее связывание ионов.

Таким же образом изучена сорбционная емкость сшитых электронами КЭХ со степенью замещения $DS=0.2$ (табл. 6.5). Для сравнения изучена сорбция КЭХ сшитых дифункциональными сшивающими реагентами [6.9]. Т.к. известно что диглицидиловый эфир этиленгликоля обеспечивает для хитозана худшие условия сорбции этот сшивающий агент не использовался.

Перед сшиванием, в ступке смешивали полимер с дистиллированной водой в массовом соотношении 3:7 и переносили в полиэтиленовые пакеты. Толщина слоя пасты составляла 1-2 мм. Облучение пучком электронов проводили на наносекундном ускорителе электронов УРТ-1 с вакуумным диодом для двухстороннего облучения (глава 1). Затем облученное вещество переносили в чашки Петри и выдерживали в сушильном шкафу 24 часа при 50°C.

Как видно из полученных данных, наибольшей селективностью обладают сорбенты, полученные сшивкой электронными пучками. По тем же характеристикам к ним приближается сорбент, сшитый глутаровым альдегидом, однако по характеру реакции его нельзя использовать при DS больше 0.5, что делает его неприменимым для сорбентов с

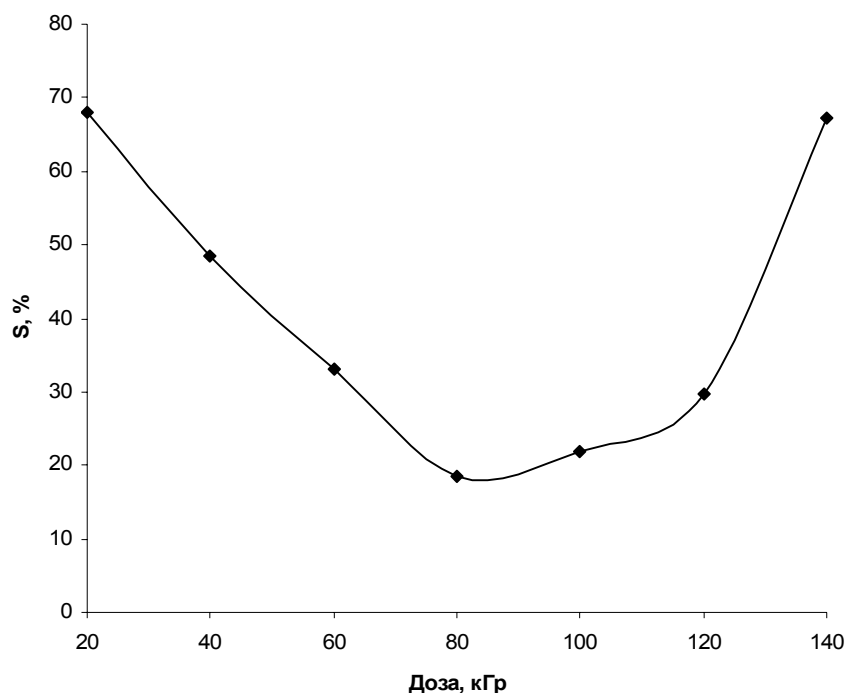


Рис. 6.4. Растворимость (S) облученных НЭП хитозанов в 5% уксусной кислоте.

Таблица 6.3. Данные сорбции хитозанов, сшитых пучками различной энергии.

№ X	Сшивающий агент (кГр)	ммоль/г (% от Σ)				
		Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Σ
1	Электроны (60)	0	0.02(1)	1.31(92)	0.10(7)	1.43
2	Электроны (80)	0	0.05(3)	1.33(88)	0.13(9)	1.51
3	Электроны (100)	0	0.01(8)	1.23(85)	0.09(7)	1.33

Таблица 6.4. Данные по статической обменной емкости КЭХ, сшитых НЭП с различной поглощенной энергией.

№ КЭХ	Сшивающий агент (кГр)	СОЕ по Н ⁺	СОЕ по N
1	Электроны (60)	3,87	5,04
2	Электроны (80)	3,68	5,10
3	Электроны (100)	4,31	5,01

высокой степенью карбоксиэтилирования. Поэтому далее как оптимальный использовался метод сшивания электронными пучками.

В табл. 6.6 приведены данные по сорбции КЭХ сшитых электронными пучками и имеющих разную степень замещения (DS). Т.к. кобальт во всех предыдущих случаях

сорбируется в наименьшей степени, далее в сорбционных экспериментах он не использовался.

Таблица 6.5 Данные по сорбции КЭХ (DS=0.2)

№ КЭХ	Сшивающий агент	ммоль/г (% от Σ)				
		Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Σ
4	Электроны (60)	0	0	0.64(89)	0.08(11)	0.72
5	Электроны (80)	0	0	0.70(95)	0.04(5)	0.74
6	Электроны (100)	0	0	0.67(94)	0.04(6)	0.71
7	Глутаровый альд.(0.5)	0	0	0.71(100)	0	0.71
6	Глутаровый альд.(1.0)	0.05(15)	0.13(38)	0.16(47)	0	0.34
9	Глутаровый альд.(1.5)	0	0	0,33	0	0.33
10	Эпихлоргидрин (0.05)	0	0	0.33(94)	0.02(6)	0.35
11	Эпихлоргидрин (0.1)	0	0	0.44(86)	0.07(14)	0.51
12	Эпихлоргидрин (0.2)	0	0	0.21(91)	0.02(9)	0.23

Таблица 6.6. Результаты сорбции металлов сшитых КЭХ с различными DS.

№ КЭХ	DS	ммоль/г (% от Σ)			
		Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Σ
13	0.20	0	0.64 (89)	0.08	0.72
14	0.47	0,08	1.57 (95)	0	1.65
15	0.79	0,28	1.50 (80)	0.09	1.87
16	0.91	0,22	1.53 (86)	0.02	1.77

Как видно из представленных данных емкость увеличивается от степени замещения 0.20 к степени замещения 0.47 и далее остается примерно постоянной.

Для КЭХ со степенью замещения 0.91 были исследованы сорбционные параметры для ионов меди.

Для определение оптимальной величины pH сорбции была получена зависимость сорбции ионов меди от pH буферных растворов (рис. 6.5). Из рисунка видно, что максимальное значение сорбции достигается в интервале pH 6.7–7.0. Как видно из рис. 6.6, зависимость соответствует модели Лангмюра.

Величина максимальной сорбционной емкости и константы сорбции Лангмюра ионов меди(II) на сорбенте КЭХ №16 превышают те же величины для сорбции меди хитозаном [6.5] $a_{\max}=1.27$ ммоль/г, $k=152.51$ л/моль.

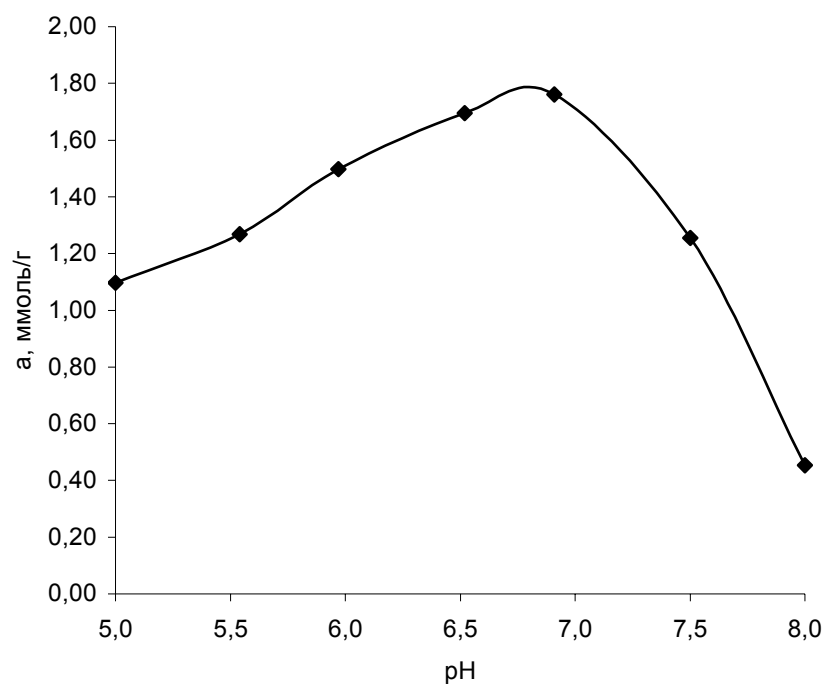


Рис. 6.5. Зависимость сорбции ионов меди(II) на КЭХ (№15) от рН. Условия сорбции: $g = 0.0100$ г, $V = 50$ мл, $t = 24$ часа, $T = 25^\circ\text{C}$.

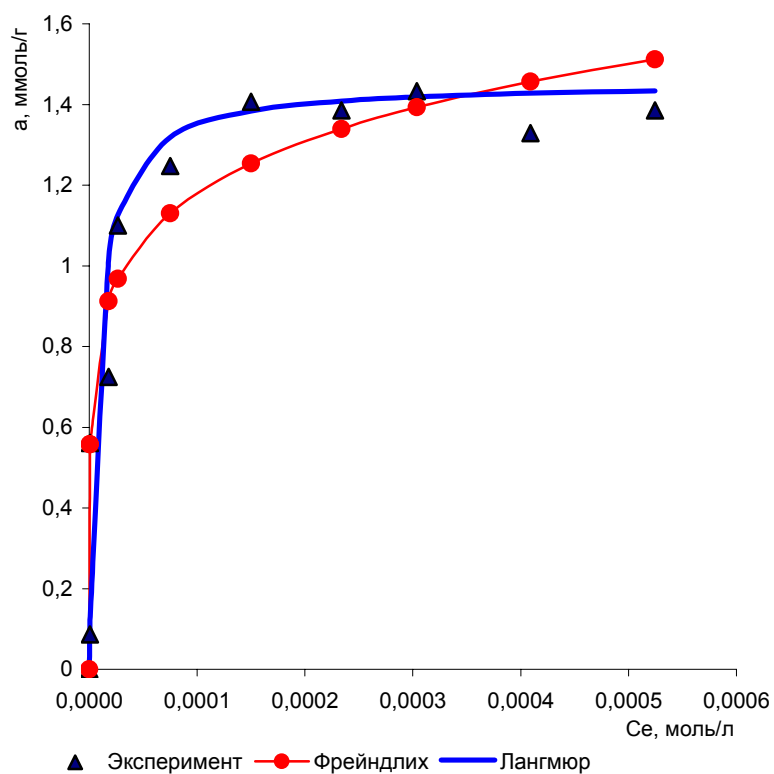


Рис. 6.6. Зависимость сорбции Cu^{2+} на КЭХ №16 от концентрации металла, $T=25^\circ\text{C}$.

Таблица 6.7 Результаты сорбции металлов сшитого КМХ DS=1 и КЭХ.

КАХ	pH	Cu (%)	Ni(%)	Zn(%)	Σ, ммоль/г
КМХ	5.5	1.16(85)	0,12(9)	0,08(6)	1,36
КМХ	6.5	1.25(79)	0,33(21)	0(0)	1,58
КЭХ	6.5	1.53(86)	0,22(13)	0,02(1)	1,77

Таблица 6.8. Данные по сорбции сшитых систем хитозан-акриловая кислота.

№	Метод обработки (моль Ак/моль X)	ммоль/г				COE (H ⁺)
		Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Σ	
17	А (0.5)	0.7	1.22	0.02	1.41	1.91
18	А (1.0)	0.21	0.84	0.07	1.12	2.25
19	А (1.5)	0.20	0.70	0.19	1.09	3.37
20	Б (0.5)	0.18	1.26	0.02	1.47	0.95
21	Б (1.0)	0.26	1.11	0.06	1.43	2.35
22	Б (1.5)	0.32	0.94	0.27	1.55	3.56
23	В (1.0)	0.08	0.80	0.08	0.96	2.68
24	Г (1.0)	0.19	0.83	0.20	1.21	3.46

Карбоксиметилхитозан со степенью замещения DS=0.91, сшитый пучком рентгеновских лучей [6.7] имеет максимальную емкость к ионам меди 2.71 ммоль/г, константу сорбции 0,57 л/моль и время достижения равновесия – 2 часа. Карбоксиэтилхитозан имеющий ту же степень замещения и сшитый НЭП, показал меньшую емкость к ионам меди (~1,5 ммоль/г), однако бóльшую константу сорбции (k=10200 л/моль) и меньшее время достижения равновесия (40-45 мин).

Селективность сорбции карбоксиметилхитозана в работе [6.7] не определялась. Селективность сорбции образца КМХ сшитого НЭП, полученные данные представлены в табл. 6.7, использовалось два значения pH – первое оптимально для КМХ по данным [6.7], второе для КЭХ.

Сравнивая полученные данные и данные табл. 6.7 можно заключить, что селективность сорбции меди для КЭХ выше.

Таким образом, КЭХ [6.5] представляется весьма перспективным сорбентом обладающим высокими сорбционными характеристиками, повсеместно (за исключением

некоторого понижения емкости) превосходящим свойства карбоксиметилхитозана. Несомненным достоинством получения исследованного сорбента является использование для сшивки НЭП ввиду его сравнительно низкой стоимости и большей безопасности в эксплуатации.

Представленные выше образцы сорбентов были синтезированы по схеме хитозан – карбоксиэтилхитозан – сшитый сорбент. С целью разработки более экономичного метода синтеза были проведены дополнительные исследования по присоединению акриловой кислоты (Ак) [6.5].

Для получения сорбентов на основе хитозана и акриловой кислоты смешивали по 2.00 г хитозана с 4.7 см³ дистиллированной воды, переносили в полиэтиленовые пакеты, проводили облучение НЭП с дозой 80 кГр. Содержимое пакетов сушили в течение 24 часов при 50°C. Затем облученные образцы хитозана смешивали с необходимым объемом акриловой кислоты, помещали в закрытый сосуд и выдерживали 24 часа при 50°C. После этого образцы сушили также как и выше (метод А). Аналогично первоначально присоединяли акриловую кислоту, а затем проводили облучение (метод Б). Дополнительно готовили образцы: смешивали 2.00 г хитозана с 0.81 см³ акриловой кислоты и 3.9 см³ воды, облучали, высушивали (Г); смешивали 2.00 г хитозана с 0.86 г полиакриловой кислоты и 4.7 см³ воды, облучали, высушивали (Д).

Как видно из представленных в табл. 6.8 результатов, наибольшую емкость имеют сорбенты, для которых первоначально присоединялась акриловая кислота, затем проводилось сшивание. Это может быть объяснено большей доступностью аминогрупп не сшитого хитозана для акриловой кислоты по сравнению со сшитым хитозаном, полимерные цепи которого связаны между собой химической связью, при этом образуется полимерная сеть, проникновение реагента в которую затруднительно. Сравнение данных по емкости сорбентов с данными по СОЕ (Н⁺) также как и выше не обнаруживает прямой корреляции. В целом обработка хитозана акриловой с последующей сшивкой образовавшегося геля представляется наиболее коротким путем синтеза, обеспечивающим емкость того же порядка, что и при отдельном способе синтеза.

Полученные сорбенты могут быть регенерированы, что позволяет их использовать для выделения металлов (никеля, меди) из промышленных стоков рудников и обогатительных фабрик.

Предварительные исследования показали возможность эффективной сорбции палладия и платины из модельных растворов (от 10 до 200 мг/л) с извлечением до 95 и 85%, соответственно. При этом в указанном растворе концентрация сопутствующих

металлов (кобальт, железо, никель, цинк) была выше концентрации извлекаемых элементов в 30-250 раз. Кинетика процесса благоприятна - даже в статических условиях сорбция занимает несколько минут.

Особым достоинством предлагаемых сорбентов (в отличие от используемых) является отсутствие набухания силикатной матрицы, что существенно облегчает их промышленное применение.

Другим способом применения данных сорбентов является возможность получения экономичных катализаторов. Сорбент после поглощения платиновых металлов на комплексообразующих узлах (концентрация которых на поверхности носителя регулируется параметрами синтеза) может быть обожжен в контролируемых условиях, обеспечивающих выгорание органической составляющей. Это позволяет создать принципиально новый подход к синтезу катализаторов, и производить экономичные катализаторы нового поколения, содержащие в качестве основы двуокись кремния с регулируемым количеством платиноидов на поверхности.

Важно, что все сырье для синтеза указанных сорбентов (и катализаторов) производится в России, а синтез не требует использования дорогостоящего оборудования.

Список литературы к главе 6

- 6.1 Л. В. Чепель, Л. А. Васильев, Б. И. Витин, Л. Н. Кузнецова, Радиационно-химическая установка для облучения материалов в тонких слоях, «Радиационная химия», Москва, Атомиздат, 1972, с. 501.
- 6.2 Ю. А. Котов, С. Ю. Соковнин, М. Е. Балерин, «Частотный наносекундный ускоритель электронов УРТ-0,5», ПТЭ, 2000, №1, с. 112-115.
- 6.3 Генералова В.В., Гурский М.Н. Дозиметрия в радиационной технологии. М.: Изд-во стандартов, 1981. 184 С.
- 6.4 Джагацпанян Р.В., Косоротов В.И., Филиппов М.Т. // Введение в радиационно-химическую технологию. –М.: Атомиздат. 1979. 288С.
- 6.5 W.S.Wan Ngah, C.S.Endud, R.Mayanar, *React. and Function. Polym.*, 2002, **50**, 181.
- 6.6 L. Zhao, H. Mimoto, N. Nagasawa, F. Yoshii, T. Kume // Radiation synthesis and characteristics of the hydrogels based on carboxymethylated chitin derivatives / *Carb. Polym.*, 2003, **51**, p.169-175.
- 6.7 L. Zhao, H. Mimoto, F. Yoshii, T. Kume //Preparation of carboxymethylated chitin derivatives and their sorption behavior for copper (II) ions/ *J. Appl. Polm. Sci.*, 2004, **91**, p.556-562.
- 6.8 Y.A. Skorik, C.A.R. Gomes, M.T.S.D. Vasconcelos, Y.G. Yatluk // N-(2-Carboxyethyl)chitosans: regioselective synthesis characterization and protolytic equilibria /*Carbohydrate research*, 2003, **338**, p. 271-276.
- 6.9 Соковнин С.Ю., Балезин М.Е., Ятлук Ю.Г., Пестов А.В.// Сшитые наносекундными электронными пучками сорбенты на основе N-карбоксииэтилхитозана / Тезисы докладов 4 Всероссийской Баховской кон-ференции по радиационной химии, Москва, 1-3 июня 2005 года, с.117.
- 6.10 Пестов А.В., Ятлук Ю.Г., Пузырев И.С., Соковнин С.Ю., Балезин М.Е. // Новый хелатный сорбент на основе карбоксииэтилхитозана/ Сорбционные и хроматографические процессы, 2006, т.6., в. 6, С. 1012-1021.
- 6.11 Пузырев И.С., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г., Соковнин С.Ю., Балезин М.Е. // Синтез и свойства сорбентов на основе карбоксииалкилированных хитозатов, сшитых наносекундными пучками электронов / Тез. докладов междунар. конф. «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии» / Екатеринбург, 2006, с.23.