

На правах рукописи

КОМАРОВА Галина Александровна

ГЕЛИ С ВКЛЮЧЕННЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ

Специальность 02.00.06 — высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Москва– 2007

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор химических наук

Стародубцев Сергей Геннадьевич.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор

Зезин Александр Борисович,

доктор физико-математических наук, профессор

Паутов Владимир Дмитриевич.

Ведущая организация: Институт химической физики РАН.

Защита состоится 31 октября 2007 г в 17 час.30 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, ауд. ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан 1 октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Полимерные гели (студни) находят широкое применение в современных технологиях. Благодаря своей проницаемости они широко используются в производстве волокон, мембран различного назначения, суперабсорбентов, контактных линз, эндопротезов, лекарственных средств и т.д. За последнее время большое внимание привлекают композитные гели, которые включают в свою структуру коллоидные микро- и наночастицы. Такие композиты приобретают новые свойства — способность реагировать на внешние электрические и магнитные поля, улучшенные механические и адсорбционные характеристики.

В данной работе впервые разработаны и исследованы принципиально новые композитные гели, а именно гидрогели с включенными капельками “масла”, включая “умные” термотропные гели, выделяющие “масло” при нагревании. На основе этих систем были синтезированы и исследованы сшитые набухшие полиэлектролитные полимерные сетки с включенными изолированными порами. Вполне очевидны перспективы использования таких композитов в качестве абсорбентов, катализаторов, депо лекарственных средств с направленным локальным действием, макрореагентов и сред для разделения биополимеров. Композитные гели могут найти применение как абсорбенты тяжелых металлов в живых организмах, а также для очистки воды. Таким образом, исследование композитных гелей с иммобилизованными эмульсиями, а также их производных гелей с изолированными пустотами представляется актуальной задачей.

Целью работы является разработка методов получения и исследование физико-химических свойств композитных гидрогелей с иммобилизованными эмульсиями; исследование особенностей протекания химических реакций на

поверхности эмульсий, иммобилизованных в геле и в мицеллах; получение и исследование полиэлектролитных гелей с изолированными порами.

Конкретные задачи работы включают в себя:

- Разработку методов получения химически сшитых и физических гидрогелей с включенными эмульсиями и исследование особенностей их абсорбционных и диффузионных свойств;
- Синтез “умных” стандартных и наполненных тетрадеканом гелей и криогелей, сравнение их поведения при коллапсе и исследование влияния включенных частиц эмульсии на главные термодинамические параметры термоиндуцированного фазового перехода методом ДСК;
- Разработка метода приготовления нейтральных и полиэлектролитных гелей с изолированными пустотами, исследование их набухания и коллапса;
- Исследование диффузии и перераспределения ионов красителей одноименно заряженных с сеткой в полиэлектролитных гелях с изолированными пустотами;
- Исследование особенностей протекания модельных химических реакций на поверхностях (а) мицелл в растворе, (б) микрокапель эмульсий, включенных в гидрогели.

Научная новизна результатов.

1. Впервые получены обычные и термочувствительные композитные гели на основе синтетических и биополимеров с включенными прямыми микроэмульсиями и систематически исследованы их физико-химические свойства: коллапс, абсорбционные и диффузионные характеристики.

2. Показано, что пленки гидрогелей с включенными эмульсиями могут быть использованы в качестве микрореакторов и комплексонов, эффективно связывающих ионы металлов.

3. Впервые получены “умные”, термочувствительные криогели с сообщающейся системой пор, наполненной “маслом”. Показано, что при нагревании таких гелей до физиологических температур происходит их коллапс и “масло” вместе с растворенными в нем гидрофобными соединениями выдавливается из геля. Таким образом, открыты принципиально новые возможности для создания новых лекарственных форм.

4. Получены полиэлектролитные гели с изолированными микропорами. Впервые экспериментально доказана их способность удерживать поливалентные ионы. Проведено сопоставление экспериментальных данных с опубликованными теоретическими выводами.

5. Проведено сравнение реакционной способности меркапто-групп в реакции со сложными эфирами на поверхности микрокапель эмульсий, иммобилизованных в гель и катионных мицелл. Установлено, что поверхность капель эмульсии может использоваться как нанореактор.

Практическая значимость работы.

В работе впервые предложена и реализована идея получения композитных гидрогелей, содержащих эмульсии типа “масло в воде”. Экспериментально продемонстрированы широкие возможности практического применения композитных гелей для поглощения различных амфифильных веществ из водных растворов, для применения их в качестве микрореакторов – носителей химических реагентов (в том числе связывающих ионы тяжелых металлов), для систем контролируемого выделения маслорастворимых веществ и для удерживания полизарядных ионов. Впервые и последовательно исследованы основные физико-химические характеристики композитных гелей: их способность поглощать органические соединения с изменяющейся гидрофобностью, кинетика диффузии в гелях, влияние структуры пор на набухание и коллапс набухших композитных сеток.

Достоверность и надежность полученных результатов подтверждается применением современных экспериментальных методов исследования — УФ спектрофотометрии, высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического светорассеяния. Кроме того, ряд выводов работы независимо подтвержден в теоретических работах, а также методами компьютерного моделирования.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международной конференции студентов и аспирантов “Ломоносов-2003” (Москва, Россия, 2003), Третьей всероссийской Каргинской конференции (Москва, Россия, 2004), Малом полимерном конгрессе, (Москва, Россия, 2005), XVIII Симпозиуме “Современная химическая физика” (Туапсе, Россия, 2006), Четвертой Всероссийской Каргинской конференции (Москва, Россия, 2007), XIV Международной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Москва, Россия, 2007).

Публикации.

По результатам данной диссертационной работы опубликованы 2 статьи и 6 тезисов докладов. Список научных работ приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора.

Автор принимал участие в постановке задач диссертационной работы. Лично проводил работы по синтезу композитных полимерных гидрогелей, изучению их структуры и свойств.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа изложена на ___ страницах печатного текста и включает ___ рисунка, ___ таблиц. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (___ наименований).

Работа осуществлялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта 07-03-00396-а, “Синтез и исследование свойств умных композитных гелей”, а также в рамках программы SPP 1259 “Intelligent hydrogels” по теме “Synthesis and study of intelligent hydrogels with embedded emulsion” (Германия, DFG).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана практическая значимость и научная новизна работы, описаны краткое содержание и структура диссертации.

В первой главе описаны объекты и методы исследования. В диссертационной работе изучались физико-химические свойства полимерных гелей наполненных капельками эмульсии. Описан метод УФ спектрофотометрии, который применялся для анализа водных растворов веществ. Подробно изложены методики, с помощью которых были исследованы константы распределения соединений в двухфазных системах; адсорбционные свойства композитных гелей; коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в таких гелях, а также плотности потока и коэффициенты диффузии веществ из композитных гелей во внешний раствор. Описаны методики исследования кинетических измерений, которые проводились в растворах и пленках композитных гелей. Описан метод динамического светорассеяния, с помощью которого определяли размер капелек эмульсии. Изложен метод высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии, который позволяет определять главные термодинамические параметры фазового перехода в полимерных гелях.

Во второй главе приведен литературный обзор по исследуемой тематике. Изложены современные представления о полимерных гелях, их набухании и коллапсе. Рассмотрены последние теоретические и экспериментальные работы

в области создания и перспектив применения гелей с изолированными пустотами, включая полиэлектrolитные гели. Проведен анализ работ в области создания и применения криогелей, имеющих макропористую структуру, в том числе “умных” термочувствительных криогелей. Кратко проанализированы вопросы, связанные с получением и стабилизацией эмульсий, строение поверхности раздела на границе между капельками эмульсий и водной средой. Описаны свойства некоторых использованных в работе веществ, в частности, соединений с SH-группами, которые использовались для проведения модельных реакций на поверхности капелек эмульсии в полученных композитных гелях.

В третьей главе описана оригинальная методика получения агарозных гелей наполненных капельками эмульсии, а также исследованы свойства таких гелей. Все исследования проводили с применением УФ спектрофотометра по методикам, которые подробно описаны в первой главе. Так, были получены значения констант распределения K для гексадецилпиридиний хлорида (ГДПХ) и п-нитрофениловых эфиров карбоновых кислот в двухфазных системах — вода-тетрадекан и вода-композитный гель, когда площадь раздела фаз отличается в 1500 раз. Исследования проведены для следующих п-нитрофениловых эфиров карбоновых кислот: п-нитрофенил ацетат (п-НФА), п-нитрофенил бутират (п-НФБ), п-нитрофенил валерат (п-НФВ) и п-нитрофенил капроат (п-НФК). Полученные значения K приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы распределения K п-нитрофениловых эфиров карбоновых кислот в двухфазных: системах тетрадекан–вода ($K_{ТД}$) и композитный гель-вода ($K_{КГ}$).

<i>В-во</i>	$K_{ТД}$	$\Delta G_{ТД}$, кДж/мол	$K_{КГ}$	$\Delta G_{КГ}$, кДж/мол
п-НФА	4,5	-3,73	19,4	-7,35
п-НФБ	78	-10,8	121	-11,88
п-НФВ	415	-14,95	490	-15,36
п-НФК	>700	—	1920	-18,74

Из полученных значений констант следует, что значительная доля эфиров может растворяться в капельках эмульсии композитного геля. Большие значения величин $K_{кг}$ по сравнению со значениями $K_{гд}$ указывают на то, что заметная доля эфиров (особенно п-НФА) находится в адсорбированном слое на поверхности микрокапель. Следует отметить, что композитные гели являются очень эффективными абсорбентами неполярных органических соединений.

Были измерены плотности диффузионного потока п-нитрофениловых эфиров карбоновых кислот через поверхность пленок агарозных гелей содержащих 40 об.% тетрадекана и толщиной 0,1 мм (табл. 2).

Таблица 2. Усредненный поток сложных эфиров за 10 мин через поверхность пленки агарозного геля, наполненного эмульсией ТД, толщиной 0,1 мм.

В-во	п-НФА	п-НФБ	п-НФВ	п-НФК
$j \cdot 10^{-11}$, мол/(с·см²)	1.31	5.78	7.84	8.21

*Концентрация эфиров в растворе составляла 10^{-4} М.

Измеренные значения потоков позволяют оценивать максимальные скорости химических реакций между реагентами, иммобилизованными в капельках эмульсии и на их поверхности, а также реагентами, находящимися снаружи гелевой мембраны.

Определены значения эффективных коэффициентов диффузии эфиров в агарозных гелях наполненных капельками эмульсии. Исследованы следующие вещества: п-НФА, п-НФБ, п-НФВ, п-НФК, Трис, HCl и п-нитрофенол в нейтральной (п-НФ) и анионной формах (п-НФ⁻). Обнаружен эффект значительного снижения скоростей диффузии малополярных эфиров в композитных гелях с ростом их гидрофобности. Показано, что этот эффект обусловлен растворением молекул в капельках “масла”, а также адсорбцией на поверхности микрокапель эмульсии.

Таблица 3. Эффективные коэффициенты диффузии в композитном агарозном геле, содержащем 40 об.% ТД и рассчитанные характерные времена t проникновения сложных эфиров в пленки толщиной 0,1 мм.

В-во	п-НФА	п-НФБ	п-НФВ	п-НФК	п-НФКК	Трис	НСL	п-НФ ⁻	п-НФ
$D_{дифф}, \text{М}^2/\text{с}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	$6.2 \cdot 10^{-11}$	$3.9 \cdot 10^{-11}$	$8.1 \cdot 10^{-12}$	$4.3 \cdot 10^{-10}$	$8.3 \cdot 10^{-9}$	$8.9 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$
$L, \text{мм}$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$t, \text{мин}$	0.14	0.33	2.7	4.3	21	0.4	0.02	0.19	1.7

В четвертой главе описана оригинальная методика получения “умных” гелей и криогелей наполненных эмульсией тетрадекана, также описана методика синтеза стандартных “умных” гелей и криогелей. Гели были получены на основе поли-*N*-изопропилакриламида (ПНИПАМ). Был исследован коллапс таких гелей, который описывается зависимостью параметра уменьшения массы образца $F = m_{30}/m_T$ от температуры воды T , в которую помещен гель, где m_{30} — масса образца при $T=30$ °С, m_T — масса образца при текущем значении температуры (рис. 1). Из приведенных данных следует, что в отличие от других гелей, образец композитного геля коллапсирует не полностью. Наблюдаемый результат объясняется тем, что несжимаемые капли эмульсии в геле при коллапсе оказываются запертыми в изолированных порах в матрице полимерной сетки.

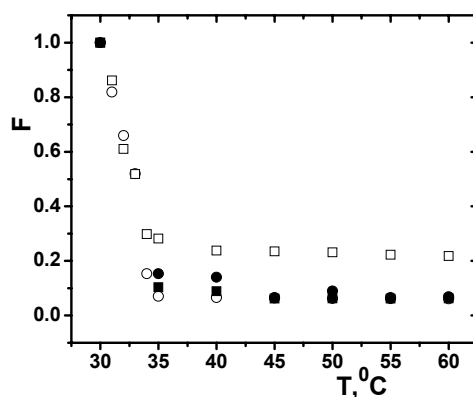


Рисунок 1. Зависимость параметра набухания F ПНИПАМ гелей от температуры водного раствора T , в который был помещен образец геля (○ — стандартный ПНИПАМ гель, □ — ПНИПАМ гель, содержащий 40 об.% эмульсии тетрадекана, ● — стандартный ПНИПАМ криогель, ■ — ПНИПАМ криогель, содержащий 40 об.% эмульсии тетрадекана).

Исследована кинетика коллапса ПНИПАМ гелей и криогелей в сравнении со стандартными ПНИПАМ гелями при температуре внешнего раствора (дистиллированная вода) 40 °С (рис. 2).

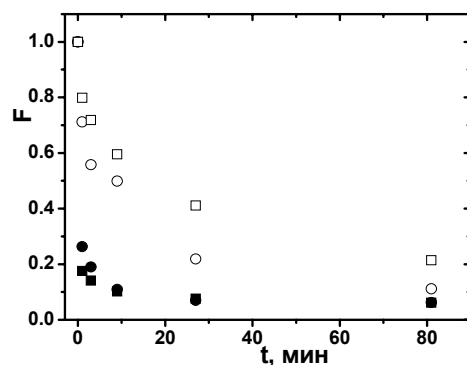


Рисунок 2. Зависимость параметра F от времени t , отображающая кинетику коллапса термочувствительных гелей при $T=40$ °С (○ – стандартный ПНИПАМ гель, □ – ПНИПАМ гель, содержащий 40 об.% эмульсии тетрадекана, ● – стандартный ПНИПАМ криогель, ■ – ПНИПАМ криогель, содержащий 40 об.% эмульсии тетрадекана).

Из полученных зависимостей следует, что для стандартного криогеля и композитного криогеля скорость коллапса значительно выше, чем для гелей полученных из гомогенного раствора мономеров. Полученный результат непосредственно доказывает наличие системы открытых пор в криогелях.

Показано, что при коллапсе ПНИПАМ криогелей, с включенной эмульсией ТД, последний выдавливается во внешний раствор в виде высокодисперсной эмульсии. С помощью метода динамического рассеяния света измерен средний радиус капелек эмульсии – 0,3 мкм.

Методом высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии были определены основные термодинамические параметры коллапса: T_t — температура перехода, $\Delta_t h$ — энтальпия перехода, $\Delta_t c_p$ — инкремент теплоемкости перехода, $\Delta_t T$ — ширина перехода. Численные значения параметров представлены в табл. 4. Полученные результаты для стандартного геля и геля содержащего 40 об.% тетрадекана и 1 % ДСН совпадают в пределах ошибки (табл. 4). Отсюда следует, что наличие капелек

ТД, включенных в фазу геля ПНИПА не оказывает заметного влияния на гидратную структуру субцепей полимера и на их способность к переходу из клубкового в глобулярное состояние при коллапсе.

Таблица 4. Значения T_i , $\Delta_i h$, $\Delta_i c_p$ и $\Delta_i T$ для стандартного ПНИПАМ геля (образец 1) и ПНИПАМ геля содержащего 40 об.% тетрадекана и 1% додецилсульфата натрия (образец 2).

Образец	T_i , °С	$\Delta_i h$, Дж/г	$\Delta_i c_p$, Дж/г/К	$\Delta_i T$, °С
1	33.3 ± 0.1	25.0 ± 2.6	-0.57 ± 0.01	1.3 ± 0.1
2	33.6 ± 0.1	28.5 ± 2.5	-0.61 ± 0.03	1.2 ± 0.1

В пятой главе описан оригинальный метод получения полиэлектролитных гелей с изолированными пустотами, который заключается в приготовлении гелей наполненных эмульсией с последующим отмыванием их от “масла” (смеси бензола с циклогексилбромидом) в водноспиртовых растворах.

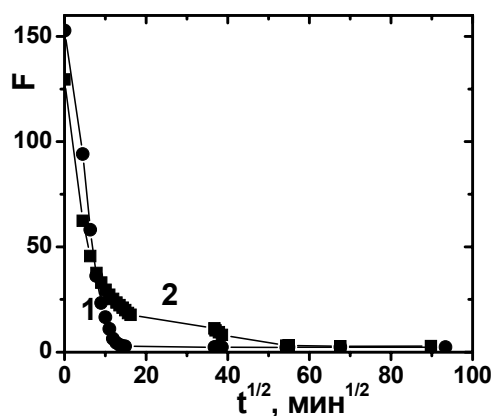


Рисунок 3. Зависимость параметра набухания F от $t^{1/2}$. Коллапс анионных гелей: 1 - пористый гель, 2 - гель без пор. Содержание ацетона 40 об.%.

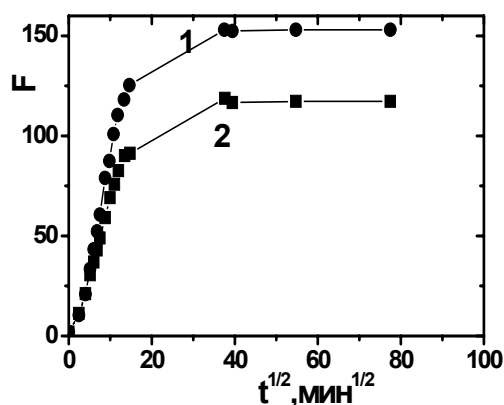


Рисунок 4. Зависимость параметра набухания F от $t^{1/2}$. Набухание полиэлектролитных гелей: 1- пористый гель, 2- гель без пор.

Изучена кинетика коллапса анионных гелей с изолированными порами в сравнении с такими же гелями, но не содержащими пор, в смеси ацетона с водой (соотношение 2:3) (рис. 3) и набухания в дистиллированной воде (рис. 4). Начальные скорости набухания и коллапса совпадают. Отсюда следует, что поры в геле 1 изолированы матрицей полимерного геля.

Исследована диффузия красителей бромфенолового синего и гидротипного желтого 104 в гелях с изолированными порами и без пор по методике описанной в первой главе. На рис. 5 и 6 представлены кинетические зависимости отношения оптических плотностей в момент времени t и при $t \rightarrow \infty$.

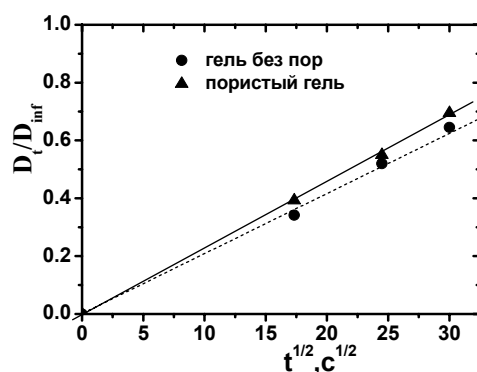


Рисунок 5. Зависимость отношения оптической плотности красителя бромфенолового синего в гелях в момент времени $t^{1/2}$ (D_t) к оптической плотности при $t \rightarrow \infty$ (D_{inf}).

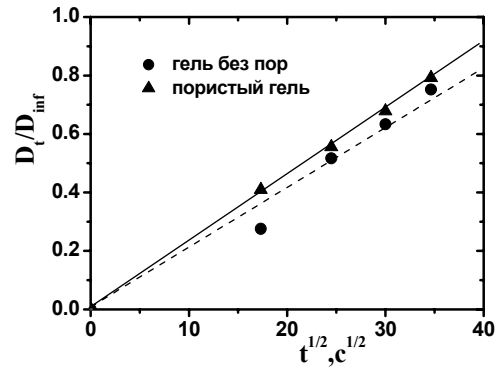


Рисунок 6. Зависимость отношения оптической плотности красителя гидротипного желтого в гелях в момент времени $t^{1/2}$ (D_t) к оптической плотности при $t \rightarrow \infty$ (D_{inf}).

Значения коэффициентов диффузии красителей одинаковы для гелей имеющих пористую структуру и без пор. Полученный результат указывает на то, что поры в геле являются изолированными.

С помощью УФ спектрофотометрии исследовано распределение одноименно заряженных низкомолекулярных ионов между внешним раствором и полиэлектролитными гелями с изолированными пустотами. По результатам спектрофотометрических измерений после перераспределения была определена концентрация красителя внутри полиэлектролитных гелей с пористой структурой и гелей сравнения. На рис.7 и рис.8 приведены зависимости средней концентрации красителей в полиэлектролитных гелях C от концентрации красителя во внешнем растворе C_0 . Концентрация анионов красителей в геле с изолированными порами намного выше, чем в контрольном геле без пор. Полученный результат подтверждает выводы теоретических работ, посвященных описанию гелей с включенными сферическими пустотами, заполненными растворителем (Василевская В.В., Хохлов А.Р.).

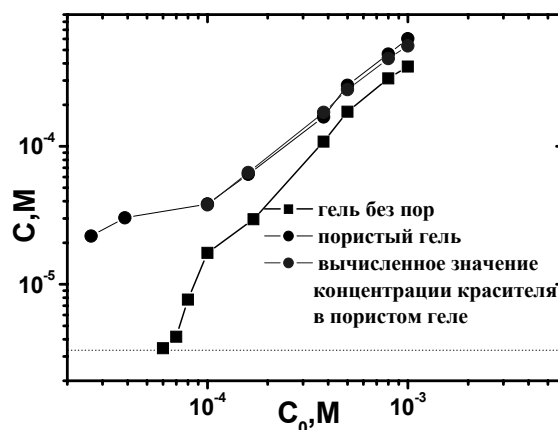


Рисунок 7. Зависимость средней концентрации бромфенолового синего в полиэлектролитных гелях от его концентрации во внешнем растворе. Пунктирной чертой обозначено значение концентрации, ниже которой лежат значения оптических плотностей выходящих за диапазон точности измерения прибора.

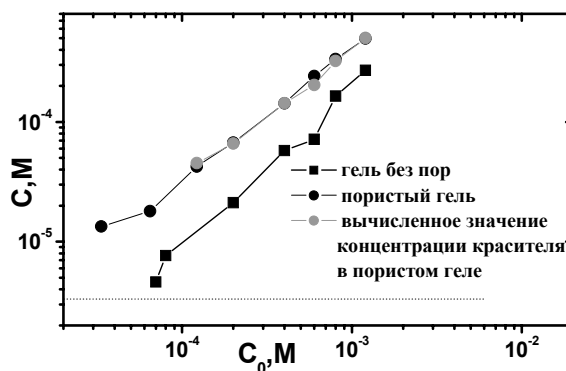


Рисунок 8. Зависимость средней концентрации гидротипного желтого в полиэлектролитных гелях от его концентрации во внешнем растворе. Пунктирной чертой обозначено значение концентрации, ниже которой лежат значения оптических плотностей выходящих за диапазон измерения прибора.

Шестая глава посвящена изучению реакционной способности веществ на поверхности раздела фаз “тетрадекан-вода” в композитных гелях на примере реакционно-способных гелей наполненных капельками тетрадекана и содержащих прочно связанные с ними SH-группы додецилмеркаптана (ДДМ). В качестве модельных реакций использовали реакцию SH-групп с указанными выше эфирами, а также их реакцию с ионами тяжелых металлов (ртутью).

Кинетические данные для гетерогенной среды были сопоставлены с аналогичными данными для гомогенных сред, в которых в качестве квазимасляной фазы использовали мицеллы катионного ПАВ — ГДПХ. Было показано, что ускорение реакций для солюбилизированного ДДМ при мицеллярном катализе (исследован для данных систем впервые) намного выше, чем при введении в системы композитных мембран с ДДМ. Наблюдаемые значения скоростей близки к значениям потоков субстратов в мембраны. По-видимому, скорости химических реакций ДДМ с эфирами лимитируются скоростью поступления субстратов в мембраны. Тем не менее, эффект концентрирования и эффект смещения ионного равновесия меркаптогруппы (в окружении катионов ПАВ SH- группа переходит в активную анионную форму) приводят к тому, что скорость реакции ДДМ с эфирами увеличивается в десятки раз (в зависимости от скорости перемешивания и от конкретных соотношений объемов раствор-композитный гель). Отметим, что скорости реакций, протекающих на поверхности микрокапель эмульсии, весьма чувствительны к строению и составу поверхностного слоя и кинетический метод может представлять значительный интерес для исследования поверхностных слоев эмульсий, особенно, когда микрокапельки зафиксированы в геле.

Композитные гели, содержащие функциональные группы гидрофобных реагентов, по сути, являются новым классом макрореагентов. Так, из рис. 9 следует, что реакция эфиров с ДДМ, входящего в состав эмульсии в геле, полностью прекращается в присутствии ионов Hg^{2+} . Таким образом, гель с SH- группами ДДМ эффективно связывает ионы ртути, что может иметь большое значение для биомедицинских применений.

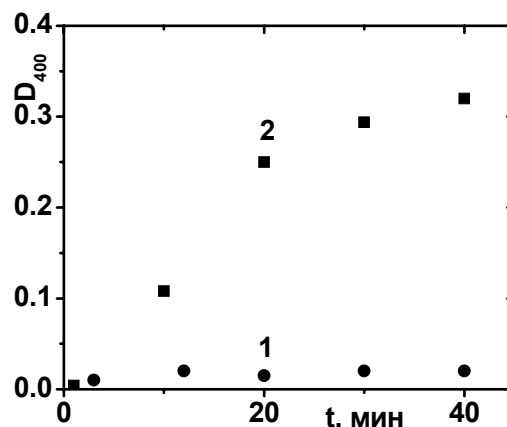


Рисунок 9. Кинетика взаимодействия SH-групп ДДМ композитного геля с п-НФК в присутствии (1) и в отсутствие ионов ртути (2).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Разработаны методы получения химических и физических композитных гидрогелей с включенными эмульсиями. Показано, что функциональные композитные гидрогели являются хорошими абсорбентами различных органических веществ и ионов тяжелых металлов, например ионов ртути.
2. Обнаружен эффект значительного (порядки) снижения скоростей диффузии малополярных соединений в композитных гелях. Показано, что эффект обусловлен растворением молекул в капельках “масла”, а также адсорбцией на поверхности микрокапель эмульсии.
3. Разработаны термочувствительные криогели, в том числе композитные криогели на основе ПНИПАМ. Методами динамического светорассеяния и УФ-спектрофотометрии установлено, что при коллапсе композитного криогеля ПНИПАМ происходит выдавливание из него микроэмульсии тетрадекана и растворенных в нем веществ.
4. На примере SH-групп показано, что на поверхности раздела фаз масло-вода можно осуществлять различные химические реакции, т.е. поверхность капелек эмульсии может выступать в роли нанореактора, При прочном

связывании с носителем функциональных групп сам гель может выступать в роли макрореагента.

5. Разработан способ получения полиэлектролитных гелей с включенными изолированными микропустотами, основанный на проведении полимеризации в присутствии эмульсии.
6. Показано, что внутри такого геля низкомолекулярные ионы одноименного знака заряда с полимерной сеткой эффективно абсорбируются пустотами. Концентрация ионов внутри изолированной поры существенно выше их концентрации внутри матрицы геля. Полученные экспериментальные результаты хорошо совпадают с выводами опубликованных теоретических исследований.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИСЕРТАЦИИ

1. Г. А. Комарова, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов. Реакционная способность меркаптогрупп в растворе катионных мицелл и в эмульсиях, включенных в гель // ДАН. 2007. Т. 416. №3. С.1.

2. G. A. Komarova, S. G. Starodoubtsev, A. R. Khokhlov. Synthesis and properties of polyelectrolyte gels with embedded voids // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. P. 1752.

3. Г. А. Комарова. Реакционная способность меркаптогрупп в эмульсиях, включенных в гель. XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”. Москва. 11-14 апреля 2007. Тезисы докладов. С. 33

4. Г. А. Комарова, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов. Гидрогели с включенными эмульсиями. Четвертая всероссийская Каргинская конференция. Москва. 29 января-2 февраля 2007. Тезисы докладов. С. 351.

5. Г. А. Комарова, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов. Получение и исследование свойств каталитически активных гелевых мембран с

иммобилизованными эмульсиями. XVIII Симпозиум “Современная химическая физика”. Туапсе. 22 сентября-3 октября 2006. Тезисы докладов. С. 210.

6. Г. А. Комарова. Гели с иммобилизованными эмульсиями. Получение, абсорбционные и каталитические функции. Малый полимерный конгресс. Москва. 29 ноября – 1 декабря 2005. Тезисы докладов. С. 96.

7. Г. А. Комарова, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов. Исследование свойств гелей типа “швейцарского сыра”. Третья всероссийская Каргинская конференция. Москва. 27 января – 1 февраля 2004. Тезисы докладов. Т. 1. С. 639.

8. Г. А. Комарова. Получение и исследование свойств геля типа швейцарского сыра. Международная конференция студентов и аспирантов “Ломоносов-2003”. Москва. Тезисы докладов. С. 45