



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 185–196  
*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 185–196  
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-185-196>, EDN: DCBOVM

Обзорная статья  
УДК 547.458.6[544.412.1+544.723.21]

## Синтез и свойства привитых сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами



А. К. Смирнов ✉, А. Б. Шиповская

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Смирнов Антон Константинович, аспирант Института химии, [anton.smirnov.98@yandex.ru](mailto:anton.smirnov.98@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4759-3432>

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, начальник отдела высокомолекулярных соединений Образовательного-научного института наноструктур и биосистем, [shipovskayaab@yandex.ru](mailto:shipovskayaab@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1916-4067>

**Аннотация.** Графт-сополимеры полисахаридов с акриловыми мономерами сочетают в себе биоразлагаемость, биосовместимость, экологичность природных полимеров и повышенную термостабильность, химическую и механическую стойкость синтетических полимеров. Осуществлён поиск и анализ литературы на английском языке за 2002–2022 гг., посвящённой привитой полимеризации акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты на макромолекулярные цепи ксантана и глюкоманнана. Выявлено, что синтез привитых цепей сополимеров протекает по механизму радикальной полимеризации с использованием термического гомолитического распада инициатора или микроволнового воздействия, в отдельных случаях – радиационного иницирования, а также фронтальной полимеризации. В зависимости от способа проведения реакции время синтеза графт-сополимера варьируется от нескольких минут до нескольких часов. Рассмотрено влияние условий и параметров синтеза на конверсию мономера, структуру и свойства получаемого полимера. Установлено, что понижение соотношения полисахарид/мономер и повышение концентрации инициатора повышает эффективность и степень прививки. Рассмотрены методы характеристики привитых сополимеров, включающие: инфракрасную спектроскопию для анализа химического строения образца, сканирующую электронную микроскопию для характеристики структуры, надмолекулярного упорядочения и пористости, дифференциально-термический анализ для оценки тепловых эффектов итермической стабильности. Обсуждено влияние условий синтеза и pH сорбционной среды на водопоглощение и сорбционную способность данного класса графт-сополимеров. Обнаружен широкий потенциал привитых сополимеров к многократному повторению циклов поглощения и выделения жидкой среды без потери функциональных свойств. Это открывает перспективы использования привитых сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами в качестве материалов для очистки вод от ионов металлов и катионных красителей, адресной доставки пролонгированного действия лекарственных веществ и раневых покрытий для лечения ран.

**Ключевые слова:** ксантан, глюкоманнан, акриламид, акриловая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, радикальная полимеризация, микроволновое излучение, структура–свойство

**Для цитирования:** Смирнов А. К., Шиповская А. Б. Синтез и свойства привитых сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 2. С. 185–196. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-185-196>, EDN: DCBOVM

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

A review

**Synthesis and properties of grafted copolymers of xanthan and glucomannan with acrylic monomers**

А. К. Смирнов ✉, А. Б. Шиповская

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Anton K. Smirnov, [anton.smirnov.98@yandex.ru](mailto:anton.smirnov.98@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4759-3432>

Anna B. Shipovskaya, [shipovskayaab@yandex.ru](mailto:shipovskayaab@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1916-4067>

**Abstract.** Graft copolymers of polysaccharides with acrylic monomers combine biodegradability, biocompatibility, the environmental friendliness of natural polymers and the increased thermal stability, chemical and mechanical resistance of synthetic polymers. This paper describes our search and analysis of the literature in English for 2002–2022 devoted to the graft polymerization of acrylamide, acrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid onto xanthan and glucomannan macromolecular chains. It has been found that the synthesis of grafted copolymer chains proceeds by a radical polymerization mechanism using thermal homolytic decomposition of the initiator or microwave irradiation, or radiation initiation and frontal polymerization in some cases. Depending on the method of the reaction, the synthesis time of a graft copolymer



varies from several minutes to several hours. The influence of the synthesis conditions and parameters on the monomer conversion, structure and properties of the resulting polymer has been considered. It has been found that decreasing the polysaccharide/monomer ratio and increasing the initiator concentration raise the efficiency and degree of grafting. Several methods for characterization of graft copolymers are discussed, including: IR spectroscopy to analyze the chemical structure of a sample, scanning electron microscopy to characterize structure, supramolecular ordering and porosity, differential thermal analysis to evaluate thermal effects and thermal stability. The effect of the synthesis conditions and the pH of the sorption medium on the water absorption and sorption capacity of this class of graft copolymers are discussed. The broad potential of graft copolymers for repeated cycles of absorption and release of liquid medium without loss of functional properties has been found. This opens prospects for the use of graft copolymers of xanthan and glucomannan with acrylic monomers as materials for water purification from metal ions and cationic dyes, targeted delivery and prolonged action of drugs and wound coatings for wound treatment.

**Keywords:** xanthan, glucomannan, acrylamide, acrylic acid, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, radical polymerization, microwave radiation, structure-property

**For citation:** Smirnov A. K., Shipovskaya A. B. Synthesis and properties of grafted copolymers of xanthan and glucomannan with acrylic monomers. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 2, pp. 185–196 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-2-185-196>, EDN: DCBOVM

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## Введение

Хорошо известно, что широко используемым в промышленности природным и синтетическим полимерам, наряду с комплексом ценных свойств, присущи и недостатки.

Природные полисахариды относятся к классу возобновляемых природных полимеров, нетоксичны, биосовместимы, многие проявляют физиологическую активность, что находит широкое применение в фармацевтической [1], косметологической [2] и пищевой отраслях [3], в очистке природных и сточных вод [4]. Наряду с ценными свойствами полисахариды не лишены недостатков, среди которых низкая термостабильность, сравнительно невысокие физико-механические свойства материалов на их основе, склонность к физико-химической деструкции, микробной контаминации и биотрансформации.

Синтетические полимеры, полученные химически из углеводородного сырья, термостабильны, характеризуются высокими механическими показателями и, в частности, обладают водостойкостью, устойчивостью к органическим растворителям и микроорганизмам [5, 6]. При этом биоустойчивость влечёт за собой накопление в окружающей среде данного класса полимеров и, соответственно, рост экологических проблем [7].

Исследования последних лет показали, что одним из способов придания полисахаридам новых химических и физических свойств является прививка на основные цепи природного полисахарида боковых цепочек синтетических полимеров методом привитой сополимеризации [8]. Изменяя тип и сочетание мономеров, можно целенаправленно регулировать состав и свойства графт-сополимера вплоть до получения продукта с новыми функциональными качествами. В результате такой химической

модификации реализуется возможность для дизайна различного рода привитых структур, повышается механическая прочность полисахаридсодержащих материалов, их устойчивость к нагреванию, улучшаются физико-химические свойства. Продукты привитой сополимеризации природных и синтетических полимеров перспективны в качестве сорбентов (в том числе ионов тяжёлых металлов), водопоглощающих и антибактериальных агентов (включая нанокompозиты), флокулянтов, компонентов буровых растворов [9–13]. Многие из таких материалов могут найти крупномасштабное применение при решении экологических проблем – защиты окружающей среды от непрерывно растущих полимерных отходов [14]. Привитые сополимеры на основе биологически активных полисахаридов заслуживают особого внимания в медико-фармацевтических приложениях и биомедицинской инженерии в качестве матриц для доставки лекарственных средств, раневых покрытий, макропористых скаффолдов, тканеинженерных конструкций [15–17].

Наиболее изучены графт-сополимеры на основе крупнотоннажных полисахаридов целлюлозы и крахмала [18–20]. В последние годы внимание привлекают и такие полисахариды, как ксантан и глюкоманнан, промышленное производство которых неуклонно возрастает [5, 21]. Из полученных к настоящему времени наиболее перспективными являются графт-сополимеры с боковыми цепочками, синтезированными из акриловых мономеров: акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

В настоящем обзоре рассматриваются синтез, свойства и применение привитых сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами.



### Синтетическая часть

Сополимеры рассматриваемых полисахаридов и акриловых мономеров получают методом радикальной полимеризации в гомогенной водной среде. Сообщается, что прививка синтетического полимера осуществляется по гидроксильной группе при шестом атоме углерода D-глюкопиранозного звена [22–25]. В качестве инициаторов используются персульфаты калия или аммония, реже нитрата аммония церия или окислительно-восстановительная пара  $\text{BrO}_3^-/\text{аскорбиновая кислота}$ . Радикал инициатора атакует ОН-группы полисахарида, отщепляет протоны и образует радикалы в звеньях полисахаридных цепей (рис. 1) [26]. Одновременно инициатор вызывает разрыв двойной связи в мономере, радикал которого взаимодействует с радикалом глюкопиранозного звена. Последующее многократное присоединение мономера сопровождается ростом боковых цепей синтетического полимера. Рост привитых ответвлений прекращается рекомбинацией растущих цепей или исчерпанием мономера. С процессом привитой полимеризации конкурирует радикальная гомополимеризация акриловых мономеров с образованием синтетического гомополимера. Это приводит к композиционной неоднородности сополимера, формированию боковых ответвлений разной длины и снижению выхода целевого продукта.

Для оценки качества и эффективности графт-сополимеризации используют следующие параметры: степень прививки ( $G$ , %), эффективность прививки ( $GE$ , %), конверсию ( $C$ , %):

$$G = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \cdot 100,$$

$$GE = \frac{(W_1 - W_0)}{W_2} \cdot 100,$$

$$C = \frac{W_1}{W_2} \cdot 100,$$

где  $W_0$ ,  $W_1$ ,  $W_2$  – масса полисахарида, сополимера и мономера соответственно.

На количественные значения показателей графт-сополимеризации влияют концентрация реагентов, температура и продолжительность проведения реакции [26–28]. Так, увеличение концентрации инициатора повышает содержание радикалов на полисахаридной цепи и увеличивает количество боковых ответвлений. Понижение концентрации полисахарида приводит к понижению вязкости реакционной смеси, повышению скорости диффузии инициатора и мономера к реакционным центрам основной

цепи и, как следствие, интенсификации синтеза. Повышение концентрации мономера удлиняет боковые цепи привитого сополимера. Однако избыток компонентов реакции способствует протеканию конкурирующих процессов, оказывающих негативное влияние на свойства и выход целевого продукта.

Большинство реакций графт-сополимеризации протекают при повышенной температуре [27, 29, 30]. Однако продолжительное нагревание реакционной смеси понижает эффективность прививки, вследствие деструкции как полисахаридной цепи, так и сополимера. В зависимости от условий синтеза время реакции может составлять от нескольких минут до нескольких часов (таблица).

*Синтез графт-сополимеров ксантана с акриловыми мономерами.* Ксантан – разветвлённый гомополисахарид бактериального происхождения, продуцируемый бактериями вида *Xanthomonas campestris*. Единичный структурный фрагмент основной цепи представлен целлобиозой, т.е. построен из двух  $\beta$ -D-глюкопиранозных звеньев, связанных  $\beta$ -1,4-гликозидной связью (рис. 2). В каждом втором звене имеется короткая боковая цепь из трех моносахаридных единиц:  $\alpha$ -D-маннозы,  $\beta$ -D-глюкуроновой кислоты и  $\beta$ -D-маннозы. Гидроксильные группы маннопиранозных звеньев частично замещены на пировиноградные (пируватные) или ацетильные фрагменты. Концевое звено  $\beta$ -D-глюкуроновой кислоты соединено со звеном  $\alpha$ -D-маннозы посредством  $\alpha$ -(1,2)-гликозидной связи, а со звеном  $\beta$ -D-маннозы –  $\beta$ -(1,4)-гликозидной связи. Боковые цепи прикреплены к основной цепи ксантана посредством  $\beta$ -(1,3)-гликозидных связей.

Первый синтез привитого сополимера ксантана с акриламидами с использованием 1М раствора нитрата аммония церия в среде азотной кислоты описан в работе [31]. К настоящему времени расширен ряд инициаторов и акриловых мономеров, а также существенно модифицированы условия синтеза. Развита два основных подхода к получению графт-сополимеров: радикальная полимеризация в традиционном варианте (классический метод) [32–34] и прививка под микроволновым воздействием (микроволновой метод) [27, 29, 30].

В классическом варианте синтеза навеску полисахарида растворяют в очищенной воде (бидистиллированной или деионизированной) при постоянном перемешивании и обязательном продувании азотом с целью предотвращения окисления как исходного полисахарида, так и получаемых продуктов. Затем систему нагре-

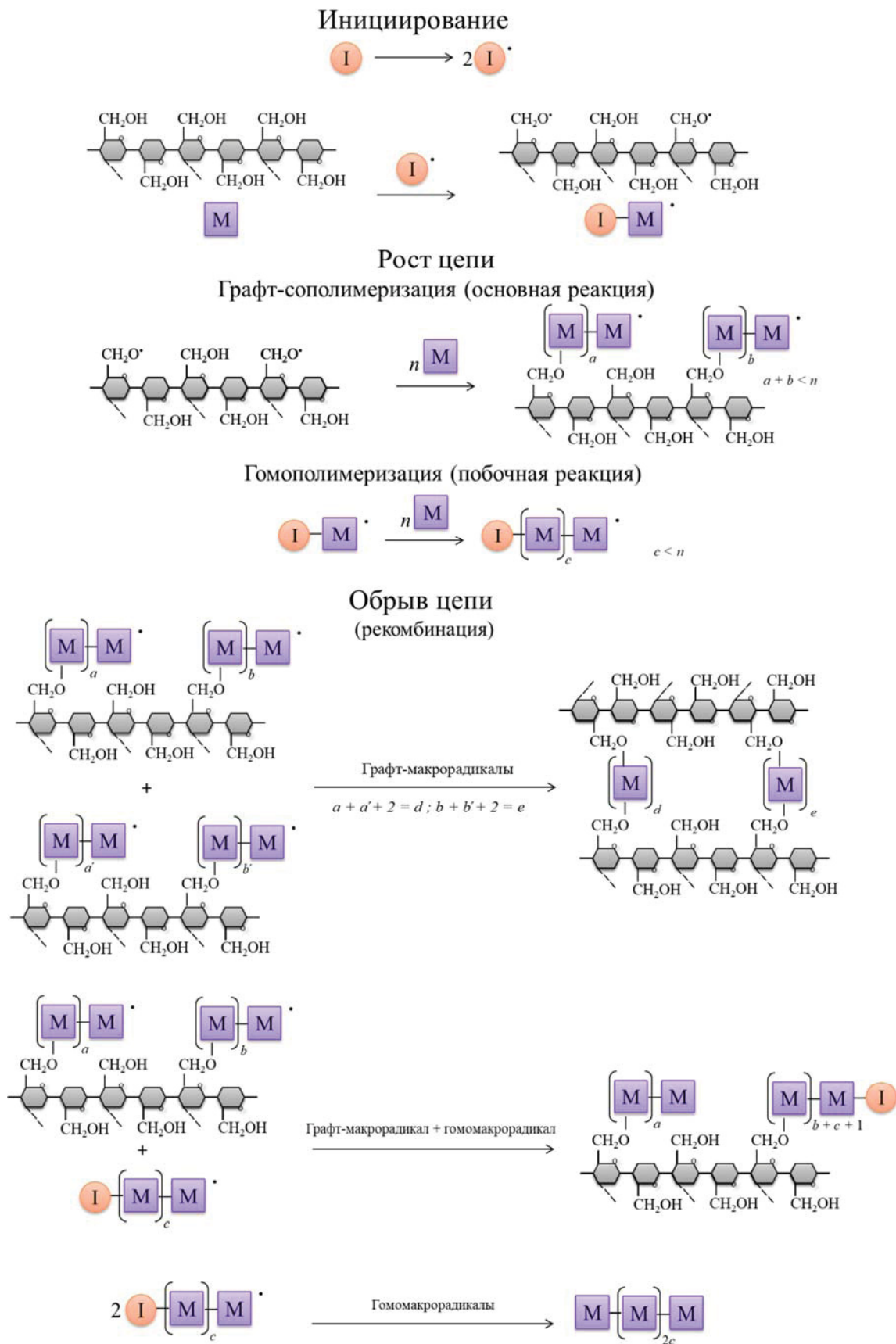
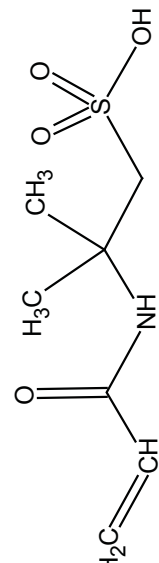
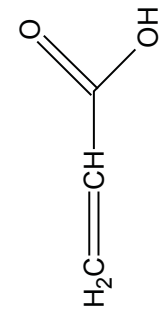


Рис. 1. Схема привитой сополимеризации  
Fig. 1. The graft copolymerization scheme

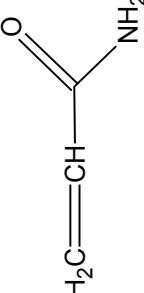
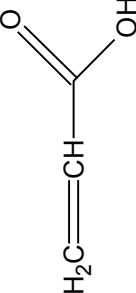
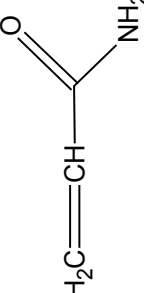
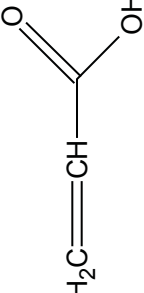


Условия синтеза и характеристика графт-сополимеров ксантана, глюкоманнана и акриловых мономеров  
 Table. Synthesis conditions and characterization of graft copolymers of xanthan, glucomannan and acrylic monomers

Полисахарид Polysaccharide	Мономер Monomer	Инициатор Initiator	Способ синтеза Synthesis method	Время, мин Time, min	Степень прививки G, % Grafting extent	Эффективность прививки, GE,% Grafting efficiency	Источник Source
Ксантан Xanthan	Акриламид / Асгуламид $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{NH}_2$	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Классический / Classic	300	–	–	[32, 33]
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]		300	369	74	[34]
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]		240	842	84	[36]
				240	63	22	
Ксантан Xanthan	2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid 	BrO <sub>3</sub> /аскорбиновая кислота	Классический / Classic	150–180	273–433	72–73	[28, 30]
				3	–	61	[35]
				2.5	240–245	90–95	[29]
				1.5	190	67	[36]
				1.5	107	–	[27]
Ксантан Xanthan	Акриловая кислота / Acrylic acid 	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Микроволновой Microwave	1.5	484	78	[26]



Окончание таблицы / Continuation of the Table

Полисахарид Polysaccharide	Мономер Monomer	Инициатор Initiator	Способ синтеза Synthesis method	Время, мин Time, min	Степень прививки G, % Grafting extent	Эффективность прививки, GE,% Grafting efficiency	Источник Source
	Акриламид / Acrylamide 	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Классический Classic	300	–	–	[37]
	Акриловая кислота / Acrylic acid 	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$		200	–	–	[38]
Глюкоманнан Glucomannan	Акриламид / Acrylamide 	Радиационное воздействие Radiation		150	220	–	[39]
	Акриловая кислота / Acrylic acid 			150	–	80	[40]

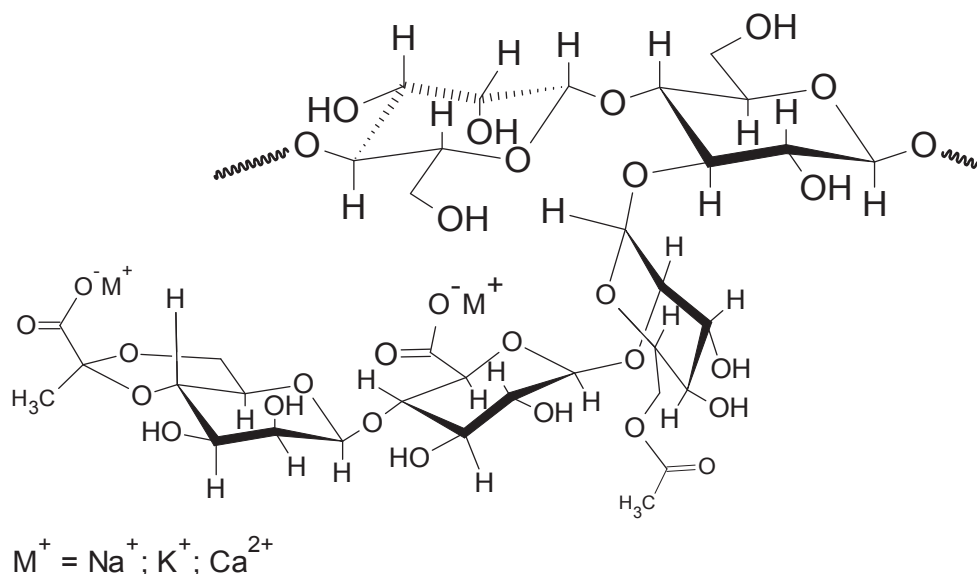


Рис. 2. Химическая структура ксантана  
Fig. 2. Chemical structure of xanthan

вают до 60–80°C, добавляют навеску мономера и инициатора и продолжают реакцию в течение нескольких часов. Продукт осаждают этиловым или метиловым спиртом [32, 33], ацетоном [27, 29, 34, 35], многократно промывают спиртом или водно-спиртовой смесью, сушат до постоянной массы и хранят в эксикаторе. Микроволновой метод позволяет при той же концентрации исходных веществ получать готовый сополимер в несколько раз быстрее. Кроме того, в данном случае не требуется использования противокислительных агентов, что выгодно отличает данный способ от классического.

*Синтез графт-сополимеров глюкоманна с акриловыми мономерами.* Глюкоманнан – практически линейный гетерополисахарид растительного происхождения. Его макромолекулы построены из звеньев β-D-глюкопиранозы и β-D-маннопиранозы в молярном соотношении ~ 2 : 1, соединённых β-(1,4)-гликозидными связями (рис. 3). Около 5–10% ОН-групп при шестом атоме углерода замещены на ацетильные группы. Имеется также небольшое количество (~8%) боковых ответвлений из остатков β-D-глюкопиранозы, присоединённых к основной цепи β-(1,6)-гликозидными связями.

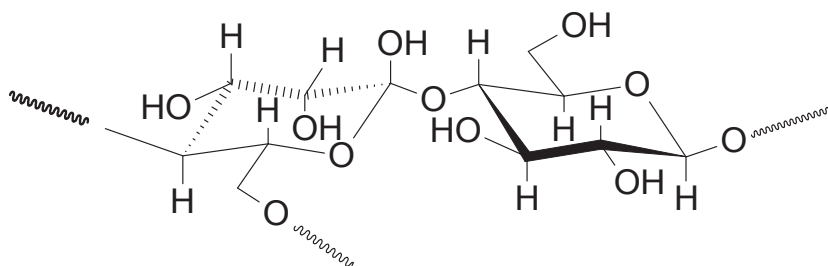


Рис. 3. Химическая структура глюкоманнана  
Fig. 3. Chemical structure of glucomannan

Графт-сополимеры глюкоманнана и акриловых мономеров получают в основном классическим способом с использованием тех же инициаторов, что и при синтезе сополимеров ксантана (см. таблицу) [41, 42]. В качестве инициатора, кроме выше рассмотренных, исполь-

зуют также радиоактивные изотопы кобальта [39, 40]. В случае прививки на полисахарид акриловой кислоты применяют фронтальную полимеризацию [43, 44]. В данном варианте фронт сополимеризации однонаправленно перемещается от поверхности внутрь реакционной



смеси. Микроволновой способ для получения графт-сополимеров глюкоманнана с акриловыми мономерами в литературе не описан.

#### **Методы исследования структуры и свойств графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами**

Для оценки химической структуры графт-сополимера широко используется метод ИК-Фурье-спектроскопии. О наличии в составе продукта привитой полимеризации макромолекулярных цепей ксантана или глюкоманнана судят по проявлению в ИК-спектрах следующих сигналов: широкой интенсивной полосы (иногда со сложным контуром вследствие меж- и внутримолекулярных Н-связей) валентных колебаний О–Н в области  $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , а также полос поглощения валентных и деформационных колебаний С–О, С–С и С–Н глюкопиранозного цикла в районе  $1150\text{--}850\text{ см}^{-1}$  [27, 32, 37]. В спектре ксантана дополнительно выявляются сильные полосы поглощения валентных колебаний С=О сложноэфирных групп при  $1740\text{--}1720\text{ см}^{-1}$  и –СОО в районе  $1610\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ .

Прививка акриловых мономеров приводит к появлению в ИК-спектре графт-сополимера дополнительных полос поглощения. Так, присутствие полиакриламидных боковых цепей подтверждается полосами валентных колебаний С=О (амид-I) и N–H (амид-II) в диапазоне  $1635\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ . Для привитых сополимеров ксантана и акриламида деформационные колебания С–N в звеньях синтетических боковых цепей, как правило, перекрываются с асимметричными деформационными колебаниями С–Н метильной группы в звеньях природного полимера, что проявляется в виде полосы поглощения при  $1425\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  [29, 33, 35]. В случае графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана наблюдается также перекрытие валентных колебаний N–H аминогрупп полиакриламида и ОН-групп полисахарида в области  $3210\text{--}3430\text{ см}^{-1}$  [37, 41, 45]. Прививка на полисахаридную матрицу 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты выявляется (в дополнение к полосам поглощения акриламида) по наличию в спектре сильных полос С–S и S–O в  $\text{SO}_2^{2-}$  фрагменте в интервале  $1000\text{--}1220\text{ см}^{-1}$  [28]. Вследствие отсутствия атомов N в молекуле акриловой кислоты ИК-спектр полисахаридсодержащего графт-сополимера с боковыми ответвлениями из полиакриловой кислоты характеризуется только интенсивной полосой поглощения валентных колебаний С=O в области  $1740\text{--}1720\text{ см}^{-1}$  [38, 40, 43].

*Сканирующая электронная микроскопия.* Данный метод позволяет оценить рельеф и топографию поверхности синтезированного образца. Общей чертой обсуждаемых графт-сополимеров является образование шероховатой и пористой поверхности [26, 35, 45]. Поры, как правило, имеют близкую к сферической форму, а их размер определяется условиями синтеза, в частности, соотношением концентрации полисахарида и мономера в реакционной смеси, природой используемого мономера и сшивающего реагента [27, 46]. Так, в работе [47] при исследовании графт-сополимера ксантана и акриламида, полученного классическим методом радикальной графт-полимеризации, установлено, что увеличение соотношения ксантан/акриламид в диапазоне  $0.1\text{--}0.16$  приводит к уменьшению размера пор от  $16.7 \pm 5.4\text{ мкм}$  до  $13.1 \pm 3.9\text{ мкм}$ . Привитой сополимер глюкоманнана и акриловой кислоты, полученный традиционным синтезом в условиях радиационного инициирования и с добавкой сшивающего агента, характеризуется неоднородными порами диаметром  $1\text{--}10\text{ мкм}$  [40]. Широкий диапазон размера пор авторы объясняют неоднородностью сшивок и особенностями надмолекулярного упорядочения полимерного вещества.

*Дифференциальный термический анализ* применяется для изучения термических свойств графт-сополимеров. В подавляющем большинстве случаев прививка синтетического полимера на полисахаридную матрицу повышает термическую стабильность синтезированного продукта [35, 39, 46]. Например, классический синтез графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой приводит к получению более термически стабильного образца, чем исходный полисахарид [28, 30, 39]. Аналогичными свойствами характеризуется привитой сополимер ксантана и акриламида, полученный микроволновым способом [27]. Однако высокая мощность и длительность воздействия СВЧ-излучения может сопровождаться деструкцией как полисахаридной цепи, так и термически нестабильного мономера, как отмечается на примере графт-сополимера ксантана и акриловой кислоты в работе [26].

*Водопоглощение.* Особенностью графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами является способность к набуханию в водной среде со значительным увеличением объёма. При этом степень водопоглощения зависит от рН используемого сорбата и структуры графт-сополимера, в частности, степени прививки, равномерности распределе-





ния и длины боковых ответвлений, плотности пространственной сетки [28, 33, 48]. Например, наибольшая водопоглощающая способность привитых сополимеров ксантана и акриламида, глюкоманнана и акриловой кислоты реализуется при pH 7.0–7.4 [33, 42, 49]. Понижение кислотности среды до pH 1.2 существенно ухудшает сорбционную способность образцов. Поскольку в составе данных сополимеров присутствуют карбоксильные группы, pH-чувствительность объясняют эффектом полиэлектролитного набухания макромолекулярного клубка. Необходимо отметить, что в процессе набухания происходит не только сорбция водной среды, но и растворенных в ней неорганических и органических химических веществ – солей, красителей и т.п. [26, 28, 30]. Ещё одной особенностью рассматриваемых графт-сополимеров является их устойчивость в циклических процессах «набухание–сушка» без потери функциональных свойств. Установлено также, что водопоглощающая способность графт-сополимеров возрастает с повышением степени прививки и в условиях дополнительной функционализации пространственной сетки сшивающим реагентом [42, 45, 49].

#### **Области применения графт-сополимеров ксантана и глюкоманнана с акриловыми мономерами**

Основным направлением практического применения рассматриваемых графт-сополимеров является их использование в качестве сорбентов для очистки природных и сточных вод [26, 28, 30]. Для этих целей наиболее перспективны образцы с карбоксильными группами в боковых цепях, диссоциированные фрагменты которых взаимодействуют с ионами металлов. Например, для графт-сополимеров ксантана с акриловой кислотой, полученных микроволновым методом, сорбционная ёмкость метиленового синего из щелочного раствора (pH 10) составляет 149 мг/г при стандартных условиях [26]. Синтезированные классическим способом привитые сополимеры ксантана с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой отличаются высокой сорбционной способностью к  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  [28, 30]. Отмечается, что удерживающая способность зависит от условий синтеза и структуры образцов.

Не менее важным является применение графт-сополимеров природных полисахаридов с акриловыми мономерами для адресной доставки лекарств в зону запланированной локализации, позволяющей снизить вероятные побочные эффекты и повысить продолжительность дей-

ствия фармпрепарата. Введение биологически активного соединения в полимерную систему осуществляют в процессе синтеза либо насыщением синтезированного образца необходимым лекарственным веществом в режиме сорбции из раствора [49]. Общей чертой рассмотренных привитых сополимеров является снижение скорости высвобождения препарата по сравнению с исходной (не модифицированной) полисахаридной матрицей. Установлена обратная зависимость между степенью прививки и скоростью выделения вещества в модельных биологических жидкостях [35]. Увеличение плотности и жёсткости сополимерной сетки понижает выход вещества [32, 38, 48]. Кроме структурных параметров на характер пролонгированного действия привитого сополимера влияет и кислотность сорбата: наибольшая скорость десорбции лекарства из полимерной матрицы наблюдается в щелочной среде [33].

Например, в работах [33, 35, 36] исследуется влияние степени прививки графт-сополимера ксантана и акриламида на высвобождение триамцинолона, кетопрофена и диклофенака натрия в модельных средах с pH 1.2 и 7.0–7.4. Выход препарата в кислой среде составляет 20% в течение 8 ч, тогда как в щелочной среде приближается к 100% за такой же промежуток времени. Таким образом, прививка синтетических боковых цепей на макромолекулы полисахарида может обеспечить стабильность сополимера в кислой среде желудка и, соответственно, отсрочить начало выделения лекарства до достижения образцом щелочной среды кишечника.

Влияние метода загрузки лекарственного вещества на механизм и скорость его массопереноса из полимерной матрицы показано на примере графт-сополимера глюкоманнана с акриловой кислотой и фунгицила [49]. При введении фармацевтической субстанции на стадии синтеза привитого полимера механизм высвобождения лекарственного препарата обусловлен деструкцией макроцепей, в случае применения сорбционной технологии – диффузией лекарственного вещества из твёрдофазной полимерной матрицы. Поскольку скорость деструкции высокомолекулярного соединения значительно меньше скорости диффузии низкомолекулярного вещества, более пролонгированное действие следует ожидать при первом способе введения фармпрепарата.

Не менее важным рассматривается применение графт-сополимеров в качестве ранозаживляющих покрытий. Например, в работе [47] исследовалась активность графт-сополимера ксантана и акриламида (исходного и с добавкой



цефиксима) при заживлении резаной раны у крыс. Установлено повышение ранозаживляющей активности образца сополимера по сравнению с традиционной терапией. При этом добавка цефиксима обеспечивает дополнительное бактериологическое действие.

### Заключение

Обзор литературы в области привитых полимеров на основе полисахаридов ксантана и глюкоманнана с боковыми цепочками из акриловых мономеров показывает важность развития данного направления научных и прикладных исследований. Вариативность методов и условий синтеза позволяет получать графт-сополимеры с заданной структурой и комплексом ценных свойств. Прививка акриловых мономеров повышает термическую стабильность и улучшает сорбционные свойства материала по сравнению с не модифицированным полисахаридом. Исследования в области водопоглощения, сорбции металлов и контролируемого высвобождения лекарств показывают перспективность применения данных материалов для очистки природных и сточных вод, в фармацевтике и регенеративной медицине. Не исключена актуальность их использования в качестве компонентов буровых растворов для нефтедобывающей промышленности, влагоудерживающих агентов-биостимуляторов для сельского хозяйства, специфической гелеобразующей основы для косметологических приложений и других прикладных аспектах.

### Список литературы / References

1. Dmour I., Taha M. O. Natural and semisynthetic polymers in pharmaceutical nanotechnology. *Organic Materials as Smart Nanocarriers for Drug Deliver*, 2018, pp. 35–100. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813663-8.00002-6>
2. Kozłowska J., Prus W., Stachowiak N. Microparticles based on natural and synthetic polymers for cosmetic applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 129, pp. 952–956. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.091>
3. Batista R. A., Espitia P. J. P., Quintans J. D. S. S., Freitas M. M., Cerqueira M. Â., Teixeira J. A., Cardoso J. C. Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 205, pp. 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.006>
4. Zhou L., Zhou H., Yang X. Preparation and performance of a novel starch-based inorganic/organic composite coagulant for textile wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 2019, vol. 210, pp. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.089>
5. Friedman M. Chemistry, biochemistry, and safety of acrylamide. A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, vol. 51, no. 16, pp. 4504–4526. <https://doi.org/10.1021/jf030204+>
6. Taeymans D., Wood J., Ashby P., Blank I., Studer A., Stadler R. H., Whitmore T. A review of acrylamide: An industry perspective on research, analysis, formation, and control. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2004, vol. 44, no. 5, pp. 323–347. <https://doi.org/10.1080/10408690490478082>
7. Exon J. H. A review of the toxicology of acrylamide. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 2006, vol. 9, no. 5, pp. 397–412. <https://doi.org/10.1080/10937400600681430>
8. Kumar D., Gihar S., Shrivash M. K., Kumar P., Kundu P. P. A review on the synthesis of graft copolymers of chitosan and their potential applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 163, pp. 2097–2112. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.060>
9. Wang Z., Wu L., Zhou D., Ji P., Zhou X., Zhang Y., He P. Synthesis and Water Absorbing Properties of KGM-g-P (AA-AM-(DMAEA-EB)) via Grafting Polymerization Method. *Polymer Science, Series B*, 2020, vol. 62, pp. 238–244. <https://doi.org/10.1134/S1560090420030185>
10. Gou S., Li S., Feng M., Zhang Q., Pan Q., Wen J., Guo Q. Novel biodegradable graft-modified water-soluble copolymer using acrylamide and konjac glucomannan for enhanced oil recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, vol. 56, no. 4, pp. 942–951. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04649>
11. Li X., Xiao N., Xiao G., Bai W., Zhang X., Zhao W. Lemon essential oil/vermiculite encapsulated in electro spun konjac glucomannan-grafted-poly (acrylic acid)/polyvinyl alcohol bacteriostatic pad: Sustained control release and its application in food preservation. *Food Chemistry*, 2021, vol. 348, pp. 129021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129021>
12. Zheng M., Lian F., Xiong Y., Liu B., Zhu Y., Miao S., Zheng B. The synthesis and characterization of a xanthan gum-acrylamide-trimethylolpropane triglycidyl ether hydrogel. *Food Chemistry*, 2019, vol. 272, pp. 574–579. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.083>
13. Biswas A., Pal S., Udayabhanu G. Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft copolymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 353, pp. 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.128>
14. Jyothi A. N. Starch graft copolymers: novel applications in industry. *Composite Interfaces*, 2010, vol. 17, no. 2-3, pp. 165–174. <https://doi.org/10.1163/092764410X490581>
15. Singh B., Sharma V. Designing galacturonic acid/arabinogalactan crosslinked poly (vinyl pyrrolidone)-co-poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) polymers: Synthesis, characterization and drug delivery application. *Polymer*, 2016, vol. 91, pp. 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.037>



16. Deshmukh S. R., Singh R. P. Drag reduction characteristics of graft copolymers of xanthan gum and polyacrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, vol. 32, no. 8, pp. 6163–6176. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320803>
17. Kumar P., Choonara Y. E., du Toit L. C., Modi G., Naidoo D., Pillay V. Novel high-viscosity polyacrylamidated chitosan for neural tissue engineering: Fabrication of anisotropic neurodurable scaffold via molecular disposition of persulfate-mediated polymer slicing and complexation. *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, vol. 13, no. 11, pp. 13966–13984. <https://doi.org/10.3390/ijms131113966>
18. Meimoun J., Wiatz V., Saint-Loup R., Parcq J., Favrelle A., Bonnet F., Zinck P. Modification of starch by graft copolymerization. *Starch-Stärke*, 2018, vol. 70, no. 1–2. <https://doi.org/10.1002/star.201600351>
19. Kang H., Liu R., Huang Y. Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications. *Polymer*, 2015, vol. 70, pp. A1–A16. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.041>
20. Becker A., Katzen F., Pühler A., Ielpi L. Xanthan gum biosynthesis and application: A biochemical/genetic perspective. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, vol. 50, pp. 145–152. <https://doi.org/10.1007/s002530051269>
21. Thomas W. R. Konjac gum. *Thickening and Gelling Agents for Food*, 1997, pp. 169–179. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2197-6\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2197-6_8)
22. Makhado E., Pandey S., Ramontja J. Microwave-assisted green synthesis of xanthan gum grafted diethylamino ethyl methacrylate: An efficient adsorption of hexavalent chromium. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 222. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114989>
23. Chen X., Li P., Kang Y., Zeng X., Xie Y., Zhang Y., Xie T. Preparation of temperature-sensitive Xanthan/NIPA hydrogel using citric acid as crosslinking agent for bisphenol adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 206, pp. 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.092>
24. Ghorai S., Sarkar A. K., Pal S. Rapid adsorptive removal of toxic Pb<sub>2+</sub> ion from aqueous solution using recyclable, biodegradable nanocomposite derived from templated partially hydrolyzed xanthan gum and nanosilica. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 170, pp. 578–582. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.010>
25. Ghorai S., Sarkar A. K., Panda A. B., Pal S. Effective removal of Congo red dye from aqueous solution using modified xanthan gum/silica hybrid nanocomposite as adsorbent. *Bioresource Technology*, 2013, vol. 144, pp. 485–491. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.108>
26. Makhado E., Pandey S., Nomngongo P. N., Ramontja J. Fast microwave-assisted green synthesis of xanthan gum grafted acrylic acid for enhanced methylene blue dye removal from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 2017, vol. 176, pp. 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.093>
27. Jindal R., Kaith B. S., Mittal H. Rapid synthesis of acrylamide onto xanthan gum based hydrogels under microwave radiations for enhanced thermal and chemical modifications. *Polymers from Renewable Resources*, 2011, vol. 2, no. 3, pp. 105–116. <https://doi.org/10.1177/204124791100200302>
28. Srivastava A., Behari K. Synthesis and study of metal ion sorption capacity of xanthan gum-g-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulphonic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 104, no. 1, pp. 470–478. <https://doi.org/10.1002/app.24760>
29. Patel A. Synthesis of acrylamide grafted xanthan gum by microwave assisted method: ftir characteristics and acute oral toxicity study. *An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 129–145.
30. Srivastava A., Behari K. Modification of natural polymer via free radical graft copolymerization of 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid in aqueous media and study of swelling and metal ion sorption behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 114, no. 3, pp. 1426–1434. <https://doi.org/10.1002/app.30006>
31. Deshmukh S. R., Singh R. P. Drag reduction characteristics of graft copolymers of xanthan gum and polyacrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, vol. 32, no. 8, pp. 6163–6176. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320803>
32. Kulkarni R. V., Sa B. Electroresponsive polyacrylamide-grafted-xanthan hydrogels for drug delivery. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2009, vol. 24, no. 4, pp. 368–384. <https://doi.org/10.1177/0883911509104475>
33. Kulkarni R. V., Sa B. Enteric delivery of ketoprofen through functionally modified poly (acrylamide-grafted-xanthan)-based pH-sensitive hydrogel beads: preparation, in vitro and in vivo evaluation. *Journal of Drug Targeting*, 2008, vol. 16, no. 2, pp. 167–177. <https://doi.org/10.1080/10611860701792399>
34. Mundargi R. C., Patil S. A., Aminabhavi T. M. Evaluation of acrylamide-grafted-xanthan gum copolymer matrix tablets for oral controlled delivery of anti-hypertensive drugs. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 69, no. 1, pp. 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.09.007>
35. Anjum F., Bukhari S. A., Siddique M., Shahid M., Potgieter J. H., Jaafar H. Z., Zia-Ul-Haq M. Microwave Irradiated Copolymerization of Xanthan Gum with Acrylamide for Colonic Drug Delivery. *BioResource*, 2015, vol. 10, no. 1, pp. 1434–1451.
36. Kumar A., Singh K., Ahuja M. Xanthan-g-poly (acrylamide): Microwave-assisted synthesis, characterization and in vitro release behavior. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 76, no. 2, pp. 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.014>
37. Wang H., Wei D., Wan Z., Du Q., Zhang B., Ling M., Liang C. Epoxy and amide crosslinked polarity enhanced polysaccharides binder for silicon anode in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2021, vol. 368, pp. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137580>



38. Chen L. G., Liu Z. L., Zhuo R. X. Synthesis and properties of degradable hydrogels of konjac glucomannan grafted acrylic acid for colon-specific drug delivery. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 16, pp. 6274–6281. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.041>
39. Xu Z., Yang Y., Jiang Y., Sun Y., Shen Y., Pang J. Synthesis and Characterization of Konjac Glucomannan-Graft-Polyacrylamide via  $\gamma$ -Irradiation. *Molecules*, 2008, vol. 13, no. 3, pp. 490–500. <https://doi.org/10.3390/molecules13030490>
40. Wu J., Deng X., Lin X. Swelling characteristics of konjac glucomannan superabsorbent synthesized by radiation-induced graft copolymerization. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, vol. 83, pp. 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.09.026>
41. Xie C., Feng Y., Cao W., Teng H., Li J., Lu Z. Novel biodegradable flocculating agents prepared by grafting polyacrylamide to konjac. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 111, no. 5, pp. 2527–2536. <https://doi.org/10.1002/app.29198>
42. Tian D. T., Li S. R., Liu X. P., Wang J. S., Hu S., Liu C. M., Xie H. Q. Preparation of superabsorbent based on the graft copolymerization of acrylic acid and acrylamide onto konjac glucomannan and its application in the water retention in soils. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 125, no. 4, pp. 2748–2754. <https://doi.org/10.1002/app.36603>
43. Li J., Zhang X., Chen J., Xia J., Ma M., Li B. Frontal polymerization synthesis and characterization of konjac glucomannan-graft-acrylic acid polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, vol. 47, no. 13, pp. 3391–3398. <https://doi.org/10.1002/pola.23416>
44. Li J., Ji J., Xia J., Li B. Preparation of konjac glucomannan-based superabsorbent polymers by frontal polymerization. *Carbohydrate Polymer*, 2012, vol. 87, no. 1, pp. 757–763. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.060>
45. Xiao C., Lu Y., Zhang L. Preparation and physical properties of konjac glucomannan-polyacrylamide blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 81, no. 4, pp. 882–888. <https://doi.org/10.1002/app.1507>
46. Gohari R. M., Safarnia M., Koohi A. D., Salehi M. B. Adsorptive removal of cationic dye by synthesized sustainable xanthan gum-g p (AMPS-co-AAm) hydrogel from aqueous media: Optimization by RSM-CCD model. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, vol. 188, pp. 714–728. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.10.028>
47. Tang S., Gong Z., Wang Z., Gao X., Zhang X. Multifunctional hydrogels for wound dressings using xanthan gum and polyacrylamide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, vol. 217, pp. 944–955. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.181>
48. Wen X., Cao X., Yin Z., Wang T., Zhao C. Preparation and characterization of konjac glucomannan-poly (acrylic acid) IPN hydrogels for controlled release. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 78, no. 2, pp. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.001>
49. Liu Z. L., Hu H., Zhuo R. X. Konjac glucomannan-graft-acrylic acid hydrogels containing azocrosslinker for colon-specific delivery. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, vol. 42, no. 17, pp. 4370–4378. <https://doi.org/10.1002/pola.20272>

Поступила в редакцию 01.03.23; одобрена после рецензирования 05.03.23; принята к публикации 10.03.23  
The article was submitted 01.03.23; approved after reviewing 05.03.23; accepted for publication 10.03.23