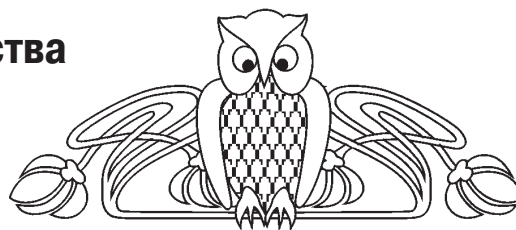




УДК 66.095.26-922.3:[547.995.12:(678.744.322+678.745.842)]"2004/2019"

Синтез и физико-химические свойства привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров

Т. А. Байбурдов, С. Л. Шмаков



Байбурдов Тельман Андреевич, директор ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ», кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, bta@acrypol.ru

Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, shmakovsl@info.sgu.ru

Проведен поиск и анализ научной литературы на английском языке за 2004–2019 гг., посвященной привитой полимеризации акриловых мономеров (на примере акриловой кислоты и акриламида) на хитозан в целях получения новых материалов с ценными свойствами. Выявлено, что для прививки применяется радикальная сополимеризация, в которой инициатором является персульфат калия или аммония, нитрат церия-аммония, использовались также микроволновое и УФ-излучение, гамма-лучи. Для получения геля вводят сшивающий агент – N,N' -метиленисакриламид, сшивка производится также глутаральдегидом. Наряду с акриловой кислотой и акриламидом применяются и другие мономеры (гидроксиэтилметакрилат). В ряде случаев хитозан предварительно кватернизируют (хлоридом 2,3-эпоксипропилтриметиламмония) или модифицируют (малеиновым ангидридом, хлоридом 2-пиридил-ацетилхитозана), для функционализации вносят добавки (гумат натрия, мусковит, аттапульгит, наночастицы серебра, эпидермальный фактор роста). Интересны гидрогели с двойной сеткой, нанокомпозиты на основе привитого хитозана, гидрогелевые микросферы с перестраиваемыми макропористыми структурами. Оценена перспективность применения продуктов привитой сополимеризации в качестве сорбентов (в том числе ионов тяжелых металлов), водопоглотителей, флокулянтов, антибактериальных агентов (в том числе нанокомпозитов), в биомедицинской инженерии (макропористые скаффолды для моделирования нервной ткани).

Ключевые слова: привитой полимер, привитая полимеризация, хитозан, акриловые мономеры, акриламид, акриловая кислота.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-38-48>

Растущие затраты на добычу полезных ископаемых и повсеместное истощение их запасов стимулируют разработку материалов из возобновляемых ресурсов [1]. Для этого широко используются целлюлоза, крахмал и хитин (пере-

рабатываемый в хитозан) – распространенные, биоразлагаемые и недорогие природные полимеры. Однако расширение области их применения как материалов ограничивается недостатком тех ценных свойств, которые присущи синтетическим полимерам. Поэтому значительные усилия направлены на химическую модификацию природных полисахаридов для повышения устойчивости к нагреванию и истиранию, механической прочности, водоотталкивающих или масло-отталкивающих свойств, антибактериальной активности. Удобным способом придавать природным полимерам новые химические и физические свойства является прививка на их основные цепи боковых цепочек синтетических полимеров.

В настоящей статье рассматривается прививка акриловых мономеров (акриловой кислоты – АК, акриламид – АА) на цепь хитозана (ХТЗ). Иногда на основную цепь прививают готовые макромолекулы – полиакриловую кислоту (ПАК) или полиакриламид (ПАА).

Прививка акриловой кислоты на хитозан

Для прививки на хитозан акриловой кислоты чаще применялось персульфатное инициирование (персульфат калия $K_2S_2O_8$ – ПСК, персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ – ПСА). Так, авторы [2] получали ХТЗ-прив-ПАК в виде наносфер, легированных ионами меди, кадмия, свинца и цинка. Такие наносферы генерируют независимые электрохимические сигналы и реагируют с глутаральдегидом (ГА) для иммобилизации меченых антител. Используя модифицированные наносферы в качестве иммунопроб, изготовили иммуносенсор типа «сэндвич» для одновременного обнаружения четырех опухолевых маркеров рака поджелудочной железы. Этот иммуносенсор продемонстрировал низкие пределы обнаружения. Его применили при анализе клинических образцов сыворотки, и результаты хорошо согласовывались с результатами иммуноферментного анализа.

Синтез наносфер ХТЗ-прив-ПАК, легированных Cd^{2+} : 0,5 г хитозана растворяли в 50 мл деионизированной воды с 630 мкл АК и 1 ммоль



CdCl_2 и перемешивали на магнитной мешалке до прозрачного раствора. Полимеризацию проводили при 80°C после добавления $0,1$ ммоль ПСК при продолжающемся перемешивании. После появления опалесцирующей суспензии реакцию продолжали еще 4 ч, после чего к 10 мл раствора добавляли избыток раствора ГА и перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. Полученные наносферы центрифугировали при 6000 об/мин, тщательно промывали деионизированной водой, диспергировали в ней же и хранили при 4°C . Аналогичным способом синтезировали наносферы ХТЗ-прив-ПАК, легированные Pb^{2+} .

Хитозан перед прививкой АК иногда модифицируют, например малеиновым ангидридом (МА), как описано в статье [3]. В гомогенной системе получали ХТЗ-прив-ПАК и использовали в качестве адсорбента для удаления Cu^{2+} из водного раствора. Максимальная адсорбционная емкость по Cu^{2+} составила 204 мг/г, а предельная адсорбционная емкость по Ленгмюру – 210 мг/г, заметно увеличившись после прививки.

Методика: 2 г хитозана и 15 г МА добавляли в 100 мл сухого N,N -диметилформамида (ДМФА) в трехгорлой круглодонной колбе на 250 мл с магнитной мешалкой, азотной линией и обратным холодильником. Смесь нагревали до 115°C и продолжали перемешивать в течение 8 ч в токе азота. Затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. Бледно-коричневый раствор выливали в ледяную воду с образованием хлопьевидного осадка. Продукт выделяли фильтрацией, очищали экстракцией этанолом по Сокслету и сушили, получая малеилхитозан в виде бледно-коричневого порошка. $0,5$ г высушенного малеилхитозана растворяли в 70 мл ДМФА в атмосфере азота при перемешивании и затем вносили $0,1$ г ПСК в течение 10 мин. Затем в реакционную систему добавляли $1,5$ г АК в 10 мл воды. Полимеризацию проводили при 70°C в течение 4 ч в атмосфере азота. Продукт отфильтровывали и очищали от гомополимера экстракцией горячей деионизированной водой и этанолом в течение 24 ч. Гранулированный продукт сушили в вакууме при 60°C до постоянного веса.

В статье [4] хитозан брали в форме аминоксилхитозана и синтезировали суперсорбент, прививая АК радикальной полимеризацией (инициатор – ПСА, сшивающий агент N,N' -метиленисакриламид – МБА). По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), получалась поверхность с однородной структурой взаимосвязанных пор. Продукт перспективен в качестве водоудерживающего агента.

А в работе [5] суперсорбент синтезировали с использованием хлорида 2-пиридил-ацетилхитозана (ХПАХ), АК и АА в водном растворе радикальной полимеризацией. Он имел высокое водопоглощение – 615 г/г по дистиллированной воде и 44 г/г по $0,9\%$ раствору NaCl , показал высокое водоудержание и возможность повторного использования. Введение антибактериальных групп усилило антибактериальные свойства в отношении *Escherichia coli* (*E. coli*) и *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*).

Синтез хлорацетилхитозана (ХАХ): $1,62$ г порошка хитозана всыпали в 100 мл деионизированной воды при комнатной температуре и энергично перемешивали. Добавляли $3,02$ мл хлорацетилхлорида и перемешивали в течение 12 ч. После этого раствор концентрировали в вакуумном роторном испарителе, добавляли этанол для осаждения и отфильтровывали осадок, который трижды промывали этанолом и лиофилизировали до постоянного веса.

Синтез ХПАХ: $0,3$ г ХАХ растворяли в 20 мл диметилсульфоксида (ДМСО) при перемешивании и по каплям добавляли $0,5$ мл пиридина. После перемешивания при 60°C в течение 24 ч продукт осаждали избытком ацетона и лиофилизировали.

Получение суперсорбента: ХПАХ растворяли в деионизированной воде и нагревали до 60°C в атмосфере азота, к раствору добавляли ПСА. Через 15 мин к раствору по каплям добавляли АК, АА и МБА. Реакция длилась 3 ч при 80°C , а затем pH доводили до 7 одномолярным раствором NaOH . После дегидратации метанолом продукт сушили в печи при 60°C до постоянного веса, измельчали и просеивали через сито 60 – 80 меш.

Другим методом предварительной подготовки хитозана к привитой сополимеризации является кватернизация [6]. Использование кватернизованного хитозана улучшало антибактериальную активность продукта в отношении *E. coli* и *S. aureus*. Содержание сшивающего агента, инициатора и АА оказывало влияние на водопоглощение, а также на антибактериальную активность в отношении *E. coli*. Применение АА увеличивало прочность гидрогеля и водопоглощение в $0,9\%$ растворе NaCl . Гидрогель-суперсорбент также обладал чувствительностью к pH.

Кватернизация хитозана: 5 г хитозана диспергировали в $112,5$ мл изопропилового спирта в течение 4 ч при 60°C в колбе на 250 мл с магнитной мешалкой. Затем в $37,5$ мл воды растворяли 25 г хлорида 2,3-эпоксипропилтриметиламмония и добавляли в раствор, нагревали до 85°C и



оставляли на мешалке с обратным холодильником на 24 ч. Продукт отфильтровывали, растворяли в воде, диализовали в течение двух суток и лиофилизировали. Получали хлорид 2-гидроксипропилтриметиламмония хитозана (ХГПТМАХ).

Получение гидрогелей-суперабсорбентов: синтезированный ХГПТМАХ растворяли в воде в колбе на 50 мл. АК частично нейтрализовали 4 М раствором NaOH и добавляли АА. Смесь приливали к раствору ХГПТМАХ при 30° С при перемешивании, затем добавляли водный раствор инициатора (ПСК) в атмосфере азота. После перемешивания в течение 15 мин к реакционной смеси приливали водный раствор МБА в атмосфере азота. Водяную баню выдерживали при 65° С в течение 3 ч до завершения реакции полимеризации. Получившийся гидрогель несколько раз промывали безводным этанолом, разрезали на мелкие кусочки и сушили при 40° С.

В трех следующих работах привитые сополимеры сшивали и добавляли дополнительное вещество в практических целях. В статье [7] это гумат натрия (для улучшения водопоглощения). Привитой полимеризацией АК на хитозан в водном растворе (инициатор – ПСА, сшивающий агент – МБА) получали многофункциональный суперабсорбент ХТЗ-прив-ПАК/ГН. При содержании гумата натрия 10% наблюдалось наивысшее водопоглощение (183 г/г в дистиллированной воде и 41 г/г в 0,9% растворе NaCl).

Методика: заданное количество хитозана растворяли в 30 мл 1% раствора уксусной кислоты в четырехгорлой колбе на 250 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, воронкой и азотной линией. После продувки азотом в течение 30 мин вводили ПСА. Через 10 мин добавляли смешанный раствор 3,60 г АК с заданными количествами МБА и ГН в 10 мл воды. Водяную баню выдерживали при 80° С в течение 3 ч. Полученный продукт переносили в 2 М водный раствор NaOH для нейтрализации до pH 7, а затем образцы сушили в печи при 70° С до постоянного веса. Продукт мололи, получая частицы размером в диапазоне 40–80 меш.

В работе [8] добавляли аттапульгит. Сополимеризацией в водном растворе получали композитный адсорбент с трехмерными поперечно-сшитыми полимерными сетками на основе хитозана и проверяли эффективность удаления аммонийного азота из сточных вод.

Методика: заданное количество хитозана растворяли в 1% уксусной кислоте в 5-литровом стеклянном реакторе с мешалкой, обратным холодильником, термометром и азотной линией. После удаления кислорода раствор постепенно

нагревали в атмосфере азота до 60° С и добавляли ПСА. Затем в реакционный реактор вливали смесь, состоящую из АК, МБА и диспергированного аттапульгита. Раствор перемешивали при 70° С в течение 3 ч. Полученный гранулированный продукт нейтрализовали раствором NaOH до pH 6–7, обезвоживали спиртом и сушили при 70° С до постоянного веса. Полученный сорбент перед использованием просеивали через сито 200 меш.

В работе [9] задействовали глину (мусковит). Методом радикальной привитой полимеризации в водном растворе получали гранулированные суперабсорбентные композиты ХТЗ-прив-ПАК/мусковит. Исследовали абсорбцию и набухание суперабсорбентных композитов в солевых растворах и растворах с различным pH. Введение ионообменного мусковита в полимерную сетку ХТЗ-прив-ПАК улучшало водопоглощение и скорость набухания по сравнению с мусковитом.

Методика: 0,50 г хитозана растворяли в 30 мл 1% раствора уксусной кислоты в четырехгорлой колбе на 250 мл с механической мешалкой, обратным холодильником, воронкой и азотной линией. После продувки азотом в течение 30 мин вводили 0,0954 г ПСА. Через 10 мин добавляли смесь из 3,60 г АК, 0,1198 г МБА, 0,4795 г мусковита и 10 мл воды. Водяную баню выдерживали при 80° С в течение 3 ч. Полученный гранулированный продукт промывали дистиллированной водой для удаления остаточных реагентов. Затем его переносили в 2 М водный раствор NaOH для нейтрализации до pH 7 и набухания до равновесного состояния в дистиллированной воде и, наконец, обезвоживали метанолом. Образцы после фильтрации сушили в печи при 70° С до постоянного веса. Продукт размалывали, размер частиц находился в диапазоне 40–80 меш.

Цериевому иницированию (нитрат церия-аммония – НЦА, сульфат церия-аммония – СЦА) посвящено несколько меньше работ. Авторы статьи [10] получали и изучали антибактериальные нанокompозиты на основе привитого хитозана. Хитозан реагировал с АК и затем смешивался с наночастицами серебра. Модифицированный хитозан образовывал гель с более низким термическим сопротивлением, чем чистый хитозан.

Методика: 0,9973 г хитозана растворяли в 50 мл 5% водного раствора уксусной кислоты, добавляли мономер – АК (5 мл) и инициатор – НЦА (1,0197 г в 10 мл воды). Смесь кипятили с обратным холодильником и перемешивали в гелиевой атмосфере при 60° С в течение 4 ч. Полученный гель промывали горячей водой и метанолом в течение 2 ч в экстракторе Сокслета



для удаления остатка мономера и водорастворимого гомополимера. Процедуру повторяли с горячей уксусной кислотой для экстракции растворимой фракции привитого сополимера, осадок отфильтровывали. Белые твердые продукты (растворимые и нерастворимые фракции привитого сополимера) сушили в вакууме при 40° С до постоянного веса.

В работе [11] привитой сополимеризацией совместно АК и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) на хитозан с использованием НЦА как инициатора получали пленки для заживления ран и систем доставки лекарств. ХТЗ-прив-АК/ГЭМА стал лучшей матрицей для систем доставки лекарств, чем ХТЗ-прив-АК, поскольку сохраняет хорошее набухание, а ГЭМА улучшает цитосовместимость, гемосовместимость и тромbogenный характер.

Методика: готовили 2% исходный раствор хитозана в 1% водном растворе уксусной кислоты. 15 мл исходного раствора хитозана перемешивали с 50 мг НЦА в течение 10 мин, добавляли мономеры (АК и ГЭМА) и перемешивали до полной гомогенизации. Полученные растворы переносили в чашки Петри и оставляли при 55° С на 24 ч. Образовавшиеся пленки извлекали из чашек Петри добавлением 1% водного раствора NaOH и экстрагировали в аппарате Сокслета в течение 6 ч с обратным холодильником, используя дистиллированную воду в качестве растворителя для удаления гомополимера и непрореагировавших мономеров. Наконец мембраны высушивали на тефлоновой поверхности при комнатной температуре.

В работе [12] получали гидрогели прививкой ПАК и полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) на хитозан посредством УФ-фотополимеризации, чтобы улучшить гидрофильные и механические свойства. В гидрогели включали эпидермальный фактор роста (ЭФР) для стимуляции заживления ран. Гидрогель ХТЗ-прив-ПАК/ПГЭМА обладал высокой гидрофильностью и тромbogenными и антибактериальными свойствами для покрытия ран. Эксперимент по заживлению ран *in vivo* показал, что гидрогель с ЭФР обеспечил лучшую скорость заживления ран, чем другие повязки.

Приготовление гидрогеля хитозан-прив-ПАК/ПГЭМА: в раствор уксусной кислоты добавляли хитозан, 2-кетоглутаровую кислоту, МБА и перемешивали при 25 000 об/мин до полного растворения. Затем добавляли ГЭМА и снова перемешивали, после чего смесь шприцем немедленно вводили в пространство между двумя стеклянными пластинами. Толщину гелевой мембраны регулировали с использованием

силиконовой прокладки между стеклянными пластинами. Оснастку облучали УФ-светом при интенсивности 2200 Вт в течение 20 мин. После завершения полимеризации гидрогель несколько раз промывали водой для полного удаления непрореагировавших мономеров и сушили при комнатной температуре.

Цериевое иницирование удачно дополняется микроволновым [13]. АК прививали на хитозан с использованием иона церия в качестве инициатора в присутствии МБА как сшивающего агента при микроволновом облучении в микроволновой печи. Облучение повышало скорость реакции в восемь раз по сравнению с обычным методом. Привитой сополимер оказался эффективным суперабсорбентом, поглощая воду в 700 раз больше своего собственного сухого веса.

Методика: 0,3 г хитозана и 10 мл 5% раствора уксусной кислоты помещали в реактор, находящийся в доработанной микроволновой печи с керосиновым термометром. После полного растворения в течение 2 ч к раствору хитозана добавляли 0,01 М раствор СЦА. Реактор помещали в термостатируемую водяную баню (60° С) и перемешивали в атмосфере азота в течение 30 мин. К раствору АК (8 мл) в стакане на 50 мл, охлаждаемом на ледяной бане, при перемешивании по каплям добавляли 10 мл 5 М раствора NaOH для частичной нейтрализации. В реактор выливали эту частично нейтрализованную АК и заданный объем 0,01 М раствора МБА. Реактор вместе с водяной баней (60° С) переносили в модифицированную микроволновую печь и облучали микроволнами в течение 30 мин в атмосфере азота. Для сравнения использовали также традиционный метод нагревания, помещая реактор в термостатируемую водяную баню при 60° С на 4 ч. После завершения реакции продукт охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали 1 М раствора NaOH до pH 8, затем отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Промытый продукт обезвоживали абсолютным этанолом и сушили в вакууме при 60° С до постоянного веса. После измельчения и просеивания через сито на 100 меш получали порошкообразный суперабсорбент.

Оптимальные условия реакции были следующими: масса хитозана 0,3 г; объем 0,01 М раствора сшивающего агента – 5 мл; объем 0,01 М раствора инициатора – 2,5 мл; мощность микроволнового излучения – 260 Вт. Однако при микроволновом облучении реакция продолжалась всего ~30 мин, то есть излучение увеличивало скорость реакции в восемь раз по сравнению с традиционным методом. В этих условиях полу-



ченный продукт поглощал воды в 680 раз больше собственного сухого веса. Наиболее подходящая мощность микроволн должна составлять около 120 Вт, тогда степень и эффективность прививки составляли 90 и 87% соответственно.

Прививка акриламида на хитозан

В данном случае персульфатное и цериевое инициирование применялось почти одинаково часто. Рассмотрим сначала персульфатное.

В работе [14] проводили привитую сополимеризацию АА на хитозан в водной среде с использованием ПСК в качестве инициатора. Полученные полимеры использовали для удаления ионов Cu^{2+} из воды.

Методика: реакцию проводили в колбе на 250 мл, растворяя хитозан в 2% растворе уксусной кислоты с последующим добавлением раствора АА. Приливали раствор ПСК, колбу закрывали и помещали в термостатированную баню при заданной температуре на 2 ч. Продукт реакции осаждали в ацетоне, выпавший осадок отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянного веса. Высушенные продукты экстрагировали смесью ацетон – вода (40 : 60 об.) в течение 24 ч для удаления гомополимера.

Работа [15] была нацелена на изготовление макропористых скаффолдов из привитого полиакриламидом хитозана для моделирования нервной ткани. Авторы применили новый подход и механизм для прививки ПАА на хитозан с использованием ПСК-опосредованной деградации обоих полимеров в условиях терморегулирования. Для привитой сополимеризации вместо мономера (АА) брали промышленный ПАА с высокой молекулярной массой. Метод обеспечивал повышенные эффективность прививки (92%) и процент прививки (263%), характеристическую вязкость ($[\eta] = 5,23$ дл/г) и средневязкостную молекулярную массу (1,63 МДа) по сравнению с использованием АА. ПСК первоначально разрушал полимерные цепи и инициировал образование радикалов, а впоследствии приводил к синтезу высокомолекулярного привитого ПАА на хитозане. Соплимер ХТЗ-прив-ПАА продемонстрировал хорошую нейросовместимость в отношении клеточной инфильтрации в связи с анизотропной пористой архитектурой, высокой прочностью и гидрофильностью, а также поверхностным зарядом благодаря акриловым цепочкам.

Методика: хитозан растворяли в 25 мл 1% уксусной кислоты в реакторе со входом для азота, помещенном в водяную баню при 50°C. ПАА растворяли в 5 мл деионизированной воды в отдельной колбе. По достижении 50°C к раствору хитозана добавляли раствор ПАА и заданное

количество ПСК, и полученная смесь реагировала в атмосфере азота. Процесс привитой сополимеризации проводили в течение 6 ч при 50°C, а затем прекращали добавлением гидрохинона, и продукт очищали. Массовое соотношение ХТЗ : ПАА составляло 1 : 1, а ПСК : ПАА – 1 : 1.

В следующей работе [16] получали гидрогели с использованием МБА, изучали их способность к набуханию. Для повышения набухания гидрогелевый сополимер ХТЗ-прив-ПАА гидролизовали горячим раствором NaOH, получая продукт с высоким водопоглощением.

Методика: готовили раствор хитозана в реакторе с механической мешалкой и входом для инертного газа (аргона). 0,50 г хитозана растворяли в 30,0 мл 1% раствора уксусной кислоты и реактор помещали в водяную баню, предварительно нагретую до 60°C. Затем к раствору добавляли 0,10 г ПСА (0,015 М раствор), и полученную смесь перемешивали в течение 10 мин при 60°C. После этого добавляли АА (2,0 г, 0,94 моль/л) и МБА (0,05 г, 0,01 М) и смесь непрерывно перемешивали в течение часа в атмосфере аргона. Через 60 мин продукт реакции охлаждали, полученный гидрогель нейтрализовали до pH 8 добавлением 1 М раствора NaOH. Затем к гелю добавляли 500 мл метанола. После полного обезвоживания в течение 24 ч продукт отфильтровывали, промывали метанолом и сушили при 50°C.

Затем полученный ХТЗ-прив-ПАА (0,50 г) омыляли 20 мл 1,0 М водного раствора NaOH в колбе на 100 мл при 100°C в течение 60 мин. Во время омыления амидные группы превращались в карбоксилатные. Гидролизованный продукт (г-ХТЗ-прив-ПАА) оставляли охлаждаться до температуры окружающей среды и нейтрализовали 10% раствором уксусной кислоты до pH 8. К гелеобразному продукту добавляли 200 мл метанола. После полного обезвоживания в течение 3 ч желтый продукт отфильтровывали, промывали свежим метанолом и сушили при 50°C.

Переходим к цериевому инициированию. В работе [17] синтезировали привитой сополимер ХТЗ-прив-ПАА с использованием НЦА в качестве инициатора и исследовали в качестве флокулянта тонких дисперсий каолина. Эффективность сополимера в качестве флокулянта оценивали, обрабатывая 5% дисперсии каолина различными дозировками полимера и определяя начальную скорость осаждения (НСО). НСО росла с увеличением доз сополимера до достижения максимальных значений; затем несколько снижалась. ХТЗ-прив-ПАА показал лучшие характеристики при флокуляции и осаждении (НСО 24,8 м/ч) по



сравнению с чистым хитозаном (НСО 7,2 м/ч) при оптимальных дозировках и был наравне с коммерческим ПАА (НСО 25,9 м/ч).

Методика: 3 г порошка хитозана добавляли к 150 мл 1% водного раствора уксусной кислоты в трехгорлой круглодонной колбе на 250 мл при перемешивании на магнитной мешалке (40 об/мин). Всю систему продували газообразным азотом от начала и до конца эксперимента и поддерживали постоянную температуру (40° С) с помощью масляной бани, колбу покрывали алюминиевой фольгой для защиты от света. После 30-минутного перемешивания к раствору добавляли 1 мл 0,058 мМ НЦА. Раствор оставляли перемешиваться в течение еще 30 мин, после чего добавляли 9 г АА (соотношение звеньев ХТЗ : АА составило 1 : 3). Реакцию проводили в течение 3 ч и образовавшийся гель диспергировали в воде (10 мас. %). Затем полученную водную полимерно-коллоидную дисперсию осаждали смешанным раствором ацетон – этанол (2 : 1 об.), фильтровали и промывали для удаления примесей. Очищенный твердый продукт переносили в тefлоновую чашку и помещали в вакуумную печь при 60° С на ночь.

В работе [18] цериевое иницирование сочетали с УФ-облучением. Синтезировали привитой сополимер ХТЗ-прив-ПАА в атмосфере азота. СЭМ показала образование сополимера и сильное химическое взаимодействие между хитозаном и ПАА. Полученный сополимер эффективно удалял ионы-загрязнители включая ионы тяжелых металлов. Он может применяться для очистки сточных вод в промышленности.

Методика: готовили 2% раствор хитозана в 2% уксусной кислоте, добавляли 0,1 М раствор НЦА в 10 мл азотной кислоты, а затем по капле приливали раствор АА (1 г в 50 мл воды) при непрерывном перемешивании и УФ-облучении. Температуру реакции поддерживали 70° С в течение 45 мин, продукт осаждали раствором NaOH при интенсивном перемешивании. Осадок несколько раз промывали дистиллированной водой и фильтровали. Полученный сополимер имел вид желтовато-белого твердого вещества, нерастворимого в воде и с меньшей способностью к набуханию, чем немодифицированный хитозан.

В статье [19] УФ-облучение применяли даже без химического инициатора. Авторы предложили метод получения функциональных гидрогелевых микросфер на основе ПАА с легко перестраиваемыми макропористыми структурами. Монодисперсные микросферы получали вызванным поверхностным натяжением с образованием капелек водных растворов хитозана и

АА в двумерных микроформах с последующей фотоиндуцированной полимеризацией. Размеры пор микросфер легко регулируются простым добавлением инертного длинноцепочечного порогена (полиэтиленгликоля – ПЭГ).

Методика: готовили водные форполимерные растворы, смешивая мономеры, ПЭГ, хитозан и деионизированную воду. Состав форполимерного раствора был следующим: 5–15% мономера (0,25–25 МБА/АА), до 10% ПЭГ 8 кДа и 0,5% хитозана. Гидрофобную смачивающую жидкость готовили путем смешивания *n*-гексадекана и фотоинициатора – 2-гидрокси-2-метилпропиофенона. Форполимерный раствор заливали в пресс-форму и заполняли микролунки путем протирки пресс-формы наконечником пипетки. Избыток раствора удаляли пипеткой и на заполненную форму помещали 100 мкл смачивающей жидкости. Во избежание быстрого испарения воды из форполимерного раствора эти процедуры проводили во влажной камере (влажность ~94%). Затем форму вынимали из камеры и оставляли на алюминиевом зеркале в течение по меньшей мере 2 мин для образования капель вследствие поверхностного натяжения между раствором гидрофильного форполимера и гидрофобной смачивающей жидкостью. Затем капли освещали УФ-светом (365 нм) в течение 1 ч с помощью ручной УФ-лампы мощностью 8 Вт. Капли со шшитым полимером собирали в микроцентрифужной пробирке и промывали 5 раз 2-пропанолом, водой и 5 раз буферным раствором.

В работе [20] в качестве сшивающего агента использовали глутаральдегид (ГА). Получали микросферы ХТЗ-прив-ПАА для матриц доставки лекарственного средства (парацетамола) методом эмульсионной сшивки. Образовавшиеся микросферы имели размеры частиц в диапазоне 78–252 мкм.

Методика: реакцию проводили в бане с постоянной температурой (50° С) в атмосфере азота. 2 г хитозана растворяли в 100 мл 2% водного раствора уксусной кислоты при 50° С при постоянном перемешивании, раствор освобождали от кислорода медленным потоком азота в течение 15 мин. После этого добавляли раствор АА и перемешивали в течение 15 мин в медленном потоке азота. Затем к реакционной смеси медленно добавляли НЦА. Реакцию проводили в течение 6 ч при температуре 50° С, непрерывно подавая азот. После завершения реакционный раствор выливали в ацетон для осаждения полимера, который затем фильтровали с отсосом. Сополимер сушили в вакуумной печи при 50° С.



Отметим две работы с нетрадиционным иницированием радикальной сополимеризации. В статье [21] при синтезе ХТЗ-прив-ПАА обходились без радикального инициатора и катализатора, используя только микроволновое облучение. При мощности 80% МВт менее чем за 2 мин достигалась степень прививки 169% (обычно в аналогичных условиях за 1 ч достигается максимальная степень прививки 82%). Предложен вероятный механизм радикальной прививки под действием микроволн. Синтезированный в микроволновой печи ХТЗ-прив-ПАА по сравнению с полученным обычным способом обладает гораздо большей адсорбционной емкостью к ионам Ca^{2+} и Zn^{2+} в водном растворе.

Авторы [22] задействовали γ -лучи (^{60}Co). Получали гидрогель ХТЗ-прив-ПАА радиационно-индуцированной привитой сополимеризацией при концентрации АА 40% и дозе облучения 5 кГр. Он обладал высокой эффективностью удаления сырой нефти из водного раствора – 2,3 г/г при рН 3.

Методика: готовили раствор хитозана в 1% уксусной кислоте и его концентрацию поддерживали постоянной, а концентрацию АА варьировали от 20 до 50%. АА осторожно смешивали с раствором хитозана и деоксигенировали барботированием азота в течение по меньшей мере 7 мин, затем раствор облучали γ -лучами при дозах облучения 5, 10 и 15 кГр. Привитой сополимер сушили при 50° С и измельчали до размера частиц 300 мкм.

Одновременная прививка акриловой кислоты и акриламида на хитозан

В статье [23] сополимер ХТЗ-прив-АА/АК получали путем привитой полимеризации АА и АК на хитозан в уксусной кислоте с иницированием ПСК (гомогенные условия). Изучали адсорбционные свойства сополимера по отношению к ионам тяжелых металлов. Сополимер обеспечивал более высокий процент удаления и адсорбционную емкость, чем исходный хитозан, для Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} . Исследование морфологии с помощью СЭМ показало, что привитый хитозан резко изменил свою поверхность.

Методика: 5 г хитозана растворяли в 2% растворе уксусной кислоты, добавляли ПСК в атмосфере азота. После перемешивания в течение 30 мин при 45° С в смесь добавляли 14 г АА, а затем в течение 1,5 ч прикапывали 6 г АК. Полимеризация длилась 1 ч. рН конечной суспензии доводили до ~7 для осаждения продукта. Осадок отфильтровывали от раствора, промывали водой до нейтральной реакции и экстрагировали в аппарате Сокслета N,N' -диметилформамидом в течение

10 ч. Полученный твердый продукт сушили с получением сополимера ХТЗ-прив-АА-АК.

В работе [24] также использовались АК и АА совместно, но с иной целью – получить гидрогели с двойной сеткой (ДС) – ХТЗ-прив-ПАК в качестве первой сетки и ПАА в качестве второй. Такие гидрогели имели пониженное набухание и значительно улучшенную прочность при увеличении концентрации АА вследствие улучшения межмолекулярного взаимодействия и физического запутывания и уменьшения молекулярного движения. Новые гидрогели на основе хитозана, как считают авторы, перспективны в биомедицинской инженерии.

Методика: гидрогели ХТЗ-прив-ПАК/ПАА синтезировали двухстадийной последовательной радикальной полимеризацией. На первом этапе получали односеточный гидрогель ХТЗ-прив-ПАК. Готовили полимерный раствор растворением 1 г ХТЗ в 60 мл 1% раствора уксусной кислоты с перемешиванием на магнитной мешалке при 20° С в течение 12 ч. Затем добавляли 2 мл раствора ПСА (2 мг/мл) при перемешивании на водяной бане при 60° С. Реакцию проводили в течение 4 ч. На втором этапе приготовленный образец гидрогеля ХТЗ-прив-ПАК погружали в водный раствор АА, содержащий фотоинициатор (2-оксоглутаровая кислота) и сшивающий агент (МБА), по меньшей мере на 2 сут до достижения равновесного набухания. Концентрации растворов АА составляли 3,50–5,50 моль/л, а количество фотоинициатора и сшивающего агента составляло 0,01 мольн.% отн. АА. При облучении УФ-лампой (2 кВт, 365 нм) в течение примерно 2 мин формировалась вторая сетка. Все приготовленные гидрогели ДС дегидратировали этанолом в течение 96 ч, перед дегидратацией подвергая диализу в деионизированной воде для удаления побочных продуктов и примесей.

Также нацелена на получение полимерных адсорбентов для сорбции ионов тяжелых металлов работа [25]. Их синтезировали одновременной привитой сополимеризацией и поперечной сшивкой как одной АК, так и с сомономерами – глицидилметакрилатом, АА и акрилонитрилом на хитозане с использованием инициатора и сшивающего агента в водной среде. Изучали сорбцию ионов Cr^{6+} , Cu^{2+} и Fe^{2+} на сшитых привитых сополимерах, которые показали лучшие результаты, чем немодифицированный хитозан, и сорбировали ионы Fe^{2+} лучше, чем ионы Cu^{2+} и Cr^{6+} .

Методика: привитую сополимеризацию со сшиванием проводили с использованием ПСК (инициатор) и МБА (сшивающий агент) в водной среде в круглодонной колбе на 100 мл при нагре-



вании при 70° С в течение 1 ч. Продукты перемешивали в растворителях, в которых растворимы гомополимеры, и затем образцы высушивали при низкой температуре. Экстракцию повторяли до постоянного веса сополимеров.

В работе [26] получали композитный гидрогель ХТЗ-*прив*-ПАК/ПАА с молотым базальтом. Синтез проводили с помощью микроволнового облучения, сшивающий агент – МБА, инициатор – ПСК, ускоритель реакции – *N,N,N',N'*-тетраметилендиамин (ТМДА). Добавление измельченных базальтовых пород в гидрогель повышало механическую прочность и максимальное водопоглощение композита (650 г/г по сравнению с 450 г/г для гидрогеля без базальта), а также повышало термостойкость композита по сравнению с чистым гидрогелем. Полученный композит опробовали в качестве кондиционера почвы (мелиоранта).

Методика: 6 г АК частично нейтрализовали 5 М раствором NaOH на ледяной бане и добавляли к раствору АА (6 г в 10 мл воды) при постоянном перемешивании. После этого к раствору мономеров добавляли раствор МБА (0,05 г в 5 мл воды). 1 г хитозана растворяли в 40 мл 2% раствора уксусной кислоты при перемешивании при 60° С в течение 15 мин. Готовили два эквимольных водных раствора редокс-системы инициатора 0,1 г ПСК и 0,05 г ТМДА (каждый растворяли в 5 мл дистиллированной воды) и затем по каплям добавляли к раствору ХТЗ при интенсивном механическом перемешивании, выдерживали при 60° С в течение 15 мин для образования радикалов. Раствор охлаждали до 40° С и по каплям добавляли к нему раствор мономеров при постоянном перемешивании со скоростью 1050 об/мин в течение 15 мин. Общий объем реакционной смеси доводили до 100 мл дистиллированной водой и помещали в микроволновую печь при мощности 950 Вт на 60 с. Вязкость раствора постепенно увеличивалась, и примерно через 50 с достигалась точка гелеобразования. Эластичный гель разрезали на мелкие кусочки и тщательно промывали несколько раз метанолом, после чего на 24 ч погружали в абсолютный метанол для обезвоживания и растворения остаточного реагента. Наконец, продукт промывали этанолом и сушили при 60° С до хрупкого твердого вещества. Измельчали и снова сушили при 60° С в течение 24 ч.

Для получения композита к раствору хитозана добавляли 3 г измельченного базальта после добавления редокс-системы ТМДА/ПСК. Смесь обрабатывали в микроволновой печи при мощности 950 Вт в течение 70 с.

Таким образом, можно заключить, что прививка акриловых мономеров на хитозан является актуальной современной темой исследований. Цель – получение материалов с новыми или улучшенными свойствами. Применяются как традиционные методы иницирования (персульфатное, цериевое), так и нетрадиционные (микроволновое и УФ-облучение, гамма-лучи). Широко используются предварительное модифицирование субстрата и разнообразные добавки.

Благодарности

Работа выполнена в рамках договора между Саратовским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО «ГЕЛЬ ПЛЮС» в 2019 г.

Список литературы

1. Tizzotti M., Charlot A., Fleury E., Stenzel M., Bernard J. Modification of Polysaccharides Through Controlled/Living Radical Polymerization Grafting-Towards the Generation of High Performance Hybrids // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. Vol. 31. P. 1751–1772.
2. Rong Q., Feng F., Ma Z. Metal ions doped chitosan-poly(acrylic acid) nanospheres: synthesis and their application in simultaneously electrochemical detection of four markers of pancreatic cancer // *Biosensors & Bioelectronics.* 2016. Vol. 75. P. 148–154.
3. Lin Y., Hong Y., Song Q., Zhang Z., Gao J., Tao T. Highly efficient removal of copper ions from water using poly(acrylic acid)-grafted chitosan adsorbent // *Colloid Polym. Sci.* 2017. Vol. 295, № 4. P. 627–635.
4. Fang S., Wang G., Li P., Xing R., Liu S., Qin Y., Yu H., Chen X., Li K. Synthesis of chitosan derivative graft acrylic acid superabsorbent polymers and its application as water retaining agent // *Intern. J. of Biol. Macromol.* 2018. Vol. 115. P. 754–761.
5. Fang S., Wang G., Xing R., Chen X., Liu S., Qin Y., Li K., Wang X., Li R., Li P. Synthesis of superabsorbent polymers based on chitosan derivative graft acrylic acid-co-acrylamide and its property testing // *Intern. J. of Biol. Macromol.* 2019. Vol. 132. P. 575–584.
6. He G., Ke W., Chen X., Kong Y., Zheng H., Yin Y., Cai W. Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels // *React. Funct. Polym.* 2017. Vol. 111. P. 14–21.
7. Liu J., Wang Q., Wang A. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent // *Carbohydrate Polymers.* 2007. Vol. 70. P. 166–173.
8. Zheng Y., Zhang J., Wang A. Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit composite // *Chem. Engin. J.* 2009. Vol. 155. P. 215–222.



9. Xie Y. T., Wang A. Q. Preparation and Swelling Behaviour of Chitosan-g-poly(acrylic acid)/Muscovite Superabsorbent Composites // Iran. Polym. J. 2010. Vol. 19, № 2. P. 131–141.
10. Metzler M., Chylińska M., Kaczmarek H. Preparation and characteristics of nanosilver composite based on chitosan-g-acrylic acid copolymer // J. Polym. Res. 2015. Vol. 22. P. 146–155.
11. Santos dos K. S. C. R., Coelho J. F. J., Ferreira P., Pinto I., Lorenzetti S. G., Ferreira E. I., Higa O. Z., Gil M. H. Synthesis and characterization of membranes obtained by graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and acrylic acid onto chitosan // Intern. J. of Pharm. 2006. Vol. 310. P. 37–45.
12. Yao H.-Y., Lin H.-R., Sue G.-P., Lin Y.-J. Chitosan-based hydrogels prepared by UV polymerization for wound dressing // Polymers and Polymer Composites. 2018. Vol. 27, № 3. P. 1–13.
13. Ge H., Pang W., Luo D. Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 66. P. 372–378.
14. Al-Karawi A. J. M., Al-Qaisi Z. H. J., Abdullaha H. I., Al-Mokarama A. M. A., Al-Heetimi D. T. A. Synthesis, characterization of acrylamide grafted chitosan and its use in removal of copper(II) ions from water // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 83. P. 495–500.
15. 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 // Intern. J. Mol. Sci. 2012. Vol. 13. P. 13966–13984.
16. Pourjavadi A., Mahdavinia G. R. Superabsorbency, pH-sensitivity and swelling kinetics of partially hydrolyzed chitosan-g-poly(acrylamide) hydrogels // Turk. J. Chem. 2006. Vol. 30. P. 595–608.
17. Molatlhegi O., Alagha L. Adsorption characteristics of chitosan grafted copolymer on kaolin // Appl. Clay Sci. 2017. Vol. 150. P. 342–353.
18. Ali Z. A., Venkatesan J., Kim S. K., Sudha P. N. Beneficial effect of chitosan-g-polyacrylamide copolymer in removal of heavy metals from industrial dye effluents // Intern. J. of Environ. Sci. 2011. Vol. 1, № 5. P. 820–833.
19. Jung S., Abel J. H., Starger J. L., Yi H. Porosity-Tuned Chitosan-Polyacrylamide Hydrogel Microspheres for Improved Protein Conjugation // Biomacromolecules. 2016. Vol. 17, № 7. P. 2427–2436.
20. Bulut E. Controlled delivery of the popular nonsteroidal anti-inflammatory drug, paracetamol, from chitosan-g-polyacrylamide microspheres prepared by the emulsion crosslinking technique // Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology. 2016. Vol. 44, № 6. P. 1482–1490.
21. Singh V., Tiwari A., Tripathi D. N., Sanghi R. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 254–260.
22. Sokker H. H., El-Sawy N. M., Hassan M. A., El-Anadoul B. E. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization // J. of Hazardous Materials. 2011. Vol. 190. P. 359–365.
23. Tang H., Guo J., Shan B., Lu J. Synthesis and Applications of a Novel Copolymer of Chitosan as Heavy Metal Removal Agent // Advanced Materials Research. 2011. Vols. 233–235. P. 741–746.
24. Zeng M., Feng Z., Huang Y., Liu J., Ren J., Xu Q., Fan L. Chemical structure and remarkably enhanced mechanical properties of chitosan-graft-poly(acrylic acid)/polyacrylamide double-network hydrogels // Polym. Bull. 2016. Vol. 74, № 1. P. 55–74.
25. Lalita, Singh A. P., Sharma R. K. Selective sorption of Fe(II) ions over Cu(II) and Cr(VI) ions by cross-linked graft copolymers of chitosan with acrylic acid and binary vinyl monomer mixtures // Intern. J. of Biol. Macromolecules. 2017. Vol. 105, part 1. P. 1202–1212.
26. Said M., Atassi Y., Tally M., Khatib H. Environmentally Friendly Chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Ground Basalt Superabsorbent Composite for Agricultural Applications // J. of Polymers and Environment. 2018. Vol. 26, iss. 9. P. 3937–3948.

Образец для цитирования:

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Синтез и физико-химические свойства привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 38–48. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-38-48>

Synthesis and Physicochemical Properties of Grafted Copolymers of Chitosan and Acrylic Monomers

T. A. Bayburdov, S. L. Shmakov

Telman A. Bayburdov, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>, ACRY-POL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, bta@acrypol.ru

Sergei L. Shmakov, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>, ACRY-POL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, shmakovsl@info.sgu.ru

The search and analysis of English-language 2004–2019 scientific literature devoted to the graft polymerization of acrylic monomers (acrylic acid and acrylamide being examples) onto chitosan to obtain novel materials with valuable properties was made. It was revealed that radical copolymerization, with potassium or



ammonium persulfate, cerium-ammonium nitrate being initiators was used for grafting. Microwave, UV radiation and gamma rays were also used. To obtain gel, a cross-linking agent (N,N'-methylenebisacrylamide) was introduced. Glutaraldehyde was also used for cross-linking. Along with acrylic acid and acrylamide, other monomers (such as hydroxyethyl methacrylate) were also used. In some cases, chitosan was quaternized (using 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride) or modified (using maleic anhydride, 2-pyridyl-acetylchitosan chloride), some additives were introduced for functionalization (sodium humate, muscovite, attapulgite, silver nanoparticles, and epidermal growth factor). Hydrogels with a double network, nanocomposites based on grafted chitosan, hydrogel microspheres with tunable macroporous structures were of interest in the study. The prospects of using grafted copolymerization products as (super)absorbents (including heavy metal ions), water absorbers, flocculants, antibacterial agents (including nanocomposites), and materials for biomedical engineering (macroporous scaffolds to model nerve tissue) were assessed.

Keywords: grafted polymer, graft polymerization, chitosan, acrylic monomers, acrylamide, acrylic acid.

Acknowledgements: The work was carried out in the framework of Contract between Saratov State University and Gel Plus Ltd. in 2019.

References

1. Tizzotti M., Charlot A., Fleury E., Stenzel M., Bernard J. Modification of Polysaccharides Through Controlled/Living Radical Polymerization Grafting-Towards the Generation of High Performance Hybrids. *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, vol. 31, pp. 1751–1772.
2. Rong Q., Feng F., Ma Z. Metal ions doped chitosan-poly(acrylic acid) nanospheres: synthesis and their application in simultaneously electrochemical detection of four markers of pancreatic cancer. *Biosensors & Bioelectronics*, 2016, vol. 75, pp. 148–154.
3. Lin Y., Hong Y., Song Q., Zhang Z., Gao J., Tao T. Highly efficient removal of copper ions from water using poly(acrylic acid)-grafted chitosan adsorbent. *Colloid Polym Sci.*, 2017, vol. 295, no. 4, pp. 627–635.
4. Fang S., Wang G., Li P., Xing R., Liu S., Qin Y., Yu H., Chen X., Li K. Synthesis of chitosan derivative graft acrylic acid superabsorbent polymers and its application as water retaining agent. *Intern. J. of Biol. Macromol.*, 2018, vol. 115, pp. 754–761.
5. Fang S., Wang G., Xing R., Chen X., Liu S., Qin Y., Li K., Wang X., Li R., Li P. Synthesis of superabsorbent polymers based on chitosan derivative graft acrylic acid-co-acrylamide and its property testing. *Intern. J. of Biol. Macromol.*, 2019, vol. 132, pp. 575–584.
6. He G., Ke W., Chen X., Kong Y., Zheng H., Yin Y., Cai W. Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *React. Funct. Polym.*, 2017, vol. 111, pp. 14–21.
7. Liu J., Wang Q., Wang A. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 70, pp. 166–173.
8. Zheng Y., Zhang J., Wang A. Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite composite. *Chem. Engin. J.*, 2009, vol. 155, pp. 215–222.
9. Xie Y. T., Wang A. Q. Preparation and Swelling Behaviour of Chitosan-g-poly(acrylic acid)/Muscovite Superabsorbent Composites. *Iran. Polym. J.*, 2010, vol. 19, no. 2, pp. 131–141.
10. Metzler M., Chylińska M., Kaczmarek H. Preparation and characteristics of nanosilver composite based on chitosan-g-acrylic acid copolymer. *J. Polym. Res.*, 2015, vol. 22, pp. 146–155.
11. Santos dos K. S. C. R., Coelho J. F. J., Ferreira P., Pinto I., Lorenzetti S. G., Ferreira E. I., Higa O. Z., Gil M. H. Synthesis and characterization of membranes obtained by graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and acrylic acid onto chitosan. *Intern. J. of Pharm.*, 2006, vol. 310, pp. 37–45.
12. Yao H.-Y., Lin H.-R., Sue G.-P., Lin Y.-J. Chitosan-based hydrogels prepared by UV polymerization for wound dressing. *Polymers and Polymer Composites*, 2018, vol. 27, no. 3, pp. 1–13.
13. Ge H., Pang W., Luo D. Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 66, pp. 372–378.
14. Al-Karawi A. J. M., Al-Qaisi Z. H. J., Abdullaha H. I., Al-Mokarama A. M. A., Al-Heetimi D.T.A. Synthesis, characterization of acrylamide grafted chitosan and its use in removal of copper(II) ions from water. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, pp. 495–500.
15. 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. *Intern. J. Mol. Sci.*, 2012, vol. 13, pp. 13966–13984.
16. Pourjavadi A., Mahdavinia G. R. Superabsorbency, pH-sensitivity and swelling kinetics of partially hydrolyzed chitosan-g-poly(acrylamide) hydrogels. *Turk. J. Chem.*, 2006, vol. 30, pp. 595–608.
17. Molatlhegi O., Alagha L. Adsorption characteristics of chitosan grafted copolymer on kaolin. *Appl. Clay Sci.*, 2017, vol. 150, pp. 342–353.
18. Ali Z. A., Venkatesan J., Kim S. K., Sudha P. N. Beneficial effect of chitosan-g-polyacrylamide copolymer in removal of heavy metals from industrial dye effluents. *Intern. J. of Environ. Sci.*, 2011, vol. 1, no. 5, pp. 820–833.
19. Jung S., Abel J. H., Starger J. L., Yi H. Porosity-Tuned Chitosan-Polyacrylamide Hydrogel Microspheres for



- Improved Protein Conjugation. *Biomacromolecules*, 2016, vol. 17, no. 7, pp. 2427–2436.
20. Bulut E. Controlled delivery of the popular nonsteroidal anti-inflammatory drug, paracetamol, from chitosan-g-polyacrylamide microspheres prepared by the emulsion crosslinking technique. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 2016, vol. 44, no. 6, pp. 1482–1490.
21. Singh V., Tiwari A., Tripathi D.N., Sanghi R. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide. *Polymer*, 2006, vol. 47, pp. 254–260.
22. Sokker H. H., El-Sawy N. M., Hassan M. A., El-Anadoul B. E. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. *J. of Hazardous Materials*, 2011, vol. 190, pp. 359–365.
23. Tang H., Guo J., Shan B., Lu J. Synthesis and Applications of a Novel Copolymer of Chitosan as Heavy Metal Removal Agent. *Advanced Materials Research*, 2011, vols. 233–235, pp. 741–746.
24. Zeng M., Feng Z., Huang Y., Liu J., Ren J., Xu Q., Fan L. Chemical structure and remarkably enhanced mechanical properties of chitosan-graft-poly(acrylic acid)/polyacrylamide double-network hydrogels. *Polym. Bull.*, 2016, vol. 74, no. 1, pp. 55–74.
25. Lalita, Singh A. P., Sharma R. K. Selective sorption of Fe(II) ions over Cu(II) and Cr(VI) ions by cross-linked graft copolymers of chitosan with acrylic acid and binary vinyl monomer mixtures. *Intern. J. of Biol. Macromolecules*, 2017, vol. 105, part 1, pp. 1202–1212.
26. Said M., Atassi Y., Tally M., Khatib H. Environmentally Friendly Chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Ground Basalt Superabsorbent Composite for Agricultural Applications. *J. of Polymers and Environment*, 2018, vol. 26, iss. 9, pp. 3937–3948.

Cite this article as:

Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Synthesis and Physicochemical Properties of Grafted Copolymers of Chitosan and Acrylic Monomers. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser: Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 38–48 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-38-48>
