

УДК 541.64:536.7:547(796+995.1)

## ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА НА ХИТОЗАН

© 2023 г. В. Н. Кижняев<sup>a,\*</sup>, И. Д. Балаховцев<sup>a</sup>, М. В. Пензик<sup>a</sup>,  
Ф. А. Покатилов<sup>a</sup>, О. А. Эдельштейн<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Иркутский государственный университет 664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Россия

\*e-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Полимеризацией 5-винилтетразола в условиях радикального инициирования в водных средах в присутствии хитозана получены сетчатые привитые сополимеры, структура которых построена из макромолекул хитозана, сшитых цепочечными фрагментами поли-5-винилтетразола. Установлено, что полимеризации предшествует образование солеподобного продукта между макромолекулами хитозана и виниловым мономером, что сказывается на его полимеризационной активности. Получаемые привитые сополимеры склонны к ограниченному набуханию в воде с образованием рН-чувствительных гидрогелей амфолитной природы.

DOI: 10.31857/S2308113923700523, EDN: QOJDTF

Полисахарид хитозан служит уникальной базой для создания полимерных материалов различного назначения [1–3]. Это обусловлено совокупностью трех важнейших составляющих, которые выделяют хитозан из среды прочих природных и синтетических полимеров. Во-первых, его источником служит возобновляемое, практически неисчерпаемое природное сырье — хитин, деацетилированным производным которого и является хитозан. Во-вторых, хитозан обладает набором ценных в практическом отношении свойств: отсутствием токсичности, биосовместимостью, способностью к биодеструкции, химической и физиологической активностями [4–6]. В-третьих, полисахарид содержит в своей структуре гидроксильные и аминогруппы и является реакционным в химическом отношении соединением, что открывает широчайшие возможности его химической модификации и получения новых функциональных полимерных материалов [7–11]. Один из вариантов модификации хитозана — введение в его полимерную структуру в качестве боковых заместителей полиазотистых гетероциклических фрагментов, в частности, тетразольных циклов [12–15]. Сам по себе тетразол и его производные — это соединения с чрезвычайно интересными свойствами. Обладая широким спектром физиологической активности, производные тетразола используются при создании лекарственных препаратов с разнообразным терапевтическим действием [16–18]. В этой связи синтез полимеров, сочетающих свойства полисахарида и тетразольного фрагмента, представляет

ся весьма перспективным направлением в области создания лекарственных субстанций, в том числе и так называемых “умных” лекарств регулируемого и направленного действия [13, 14]. Кроме того, полимерные соединения, в том числе и на основе полисахаридов, содержащих в своей структуре N–H незамещенные тетразольные циклы, проявляют свойства полиэлектролитов, обладают комплексообразующей способностью по отношению к объектам неорганической и органической природы, высокой реакционной способностью [19–22], что предполагает перспективы дальнейшей модификации и практического применения тетразолсодержащих полисахаридов. Наиболее популярным модификационным подходом введения тетразольного цикла в макромолекулярную структуру хитозана (или хитина) является цепочка превращений, включающая цианоэтилирование исходного полисахарида с последующей трансформацией нитрильных фрагментов в тетразольные циклы [13, 14, 23, 24]. В этом случае боковой гетероциклический заместитель представляет собой N–H незамещенный тетразольный цикл, наиболее интересный с точки зрения придания полисахаридам новых свойств (кислотных, полиэлектролитных, комплексообразующих, физиологических, реакционных). Еще одним вариантом модификации хитозана, позволяющим объединить свойства природного и синтетического тетразолсодержащего полимеров, может служить привитая сополимеризация виниловых производных тетразола на хитозан. Указанный подход сочетания в структуре гетеро-

цепных и карбоцепных макромолекулярных фрагментов довольно широко используется для улучшения имеющихся или придания новых свойств биополимерам [11, 25]. Нередко продуктами привитой сополимеризации, даже в отсутствие специальных сшивающих агентов, являются не разветвленные, а сетчатые полимеры, склонные к ограниченному набуханию в жидкостях различной природы с образованием гелей. Так, в условиях радикального инициирования с использованием классических инициаторов ДАК, персульфата калия и окислительно-восстановительных систем [26–29], солей церия (4+) [30–33], а также  $\gamma$ -излучения [34–37] и микроволнового излучения [38], осуществлен синтез привитых сополимеров широкого ряда виниловых мономеров на хитозан с богатым набором интересных с практической стороны свойств. В зависимости от природы прививаемых на основную макромолекулу хитозана поливиниловых цепей получаемые сополимеры проявляют свойства суперсорбентов [39–43], рН- и термочувствительных полимеров [44–48], эффективных сорбентов экологически опасных ионов металлов [49, 50], стабилизаторов наночастиц [51–53], полимерных матриц для направленной и регулируемой доставки лекарственных субстанций в живом организме [46–48, 52, 54]. Можно было ожидать, что совмещение аналогичным способом в структуре привитого сополимера основных макромолекулярных цепей хитозана и боковых цепочечных фрагментов, несущих N–H незамещенные тетразольные циклы, существенно расширит диапазон свойств биополимера, в частности, определяющих перспективы его медико-биологического применения.

В настоящей работе приведены результаты исследования привитой полимеризации 5-винилтетразола (ВТ) на хитозан в условиях радикального инициирования и некоторые свойства получаемых привитых сополимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий образец хитозана (“Aldrich”) со степенью деацетилирования 63% и молекулярной массой  $2 \times 10^5$ . ВТ ( $T_{пл} = 126^\circ\text{C}$ ) очищали возгонкой под вакуумом, радикальные инициаторы персульфат калия и ДАК перекристаллизовывали из воды и этанола соответственно. Поли-5-винилтетразол (ПВТ) с молекулярной массой  $2 \times 10^5$  получали полимеризацией ВТ в ацетонитриле под действием ДАК при  $60^\circ\text{C}$ .

Соль хитозана с ВТ синтезировали посредством растворения полисахарида в водном растворе винилового мономера, взятого в небольшом молярном избытке по отношению к хитоза-

ну, при комнатной температуре. Из водного раствора соль выделяли высаживанием в ацетон. После многократного промывания ацетоном от не вступившего в реакцию ВТ соль в виде вязкой желтоватой массы сушили под вакуумом для удаления растворителей. Синтез интерполимерного комплекса, стабилизируемого ионными связями, осуществляли смешением водных растворов гидрохлорида хитозана и натриевой соли ПВТ с равной концентрацией 0.001 осново-моль/л. Состав образующегося комплекса определяли по изменению мутности раствора смеси полиэлектролитов при последовательном добавлении раствора ПВТ к раствору хитозана при помощи фотоколориметра (КФК-2).

Полимеризацию ВТ в присутствии хитозана в условиях радикального инициирования проводили ампульным методом в инертной среде при  $60^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь готовили растворением хитозана в растворах ВТ в воде или смесях воды с ДМФА. Концентрация хитозана в различных опытах составляла 1–2%, мольное соотношение полисахарид : виниловый мономер варьировали в зависимости от целей эксперимента. Затем в систему добавляли предварительно приготовленный раствор инициатора (персульфата калия в воде, а ДАК в ДМФА) с учетом заданной концентрации инициатора  $10^{-3}$  моль/л. Реакционную массу загружали в ампулу, продували аргоном, запаивали и выдерживали в термостате 24 ч. Для кинетических исследований время полимеризации варьировали в интервале 0.5–6.0 ч. Полученные в результате продукты полимеризации последовательно промывали ДМФА, 0.1 М HCl и водой с целью удаления непрореагировавшего винилового мономера и не связанных между собой хитозана и образовавшегося ПВТ. Нерастворимый осадок привитого сополимера сушили в вакууме до постоянной массы. При кинетических исследованиях экстрагированный из сополимера с использованием ДМФА несвязанный ПВТ высаживали в 0.1 М HCl, промывали и высушивали под вакуумом. Состав образующихся привитых сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа на содержание азота с учетом степени деацетилирования исходного хитозана. Элементный анализ образцов полимеров осуществляли с использованием CHN-анализатора FLASH BA 1112 Series. Степень прививки ВТ к хитозану определяли из данных по составу сополимера. Молекулярную массу привитых к хитозану цепей ПВТ оценивали с помощью методики [29], предполагающей предварительную деструкцию макромолекул хитозана действием на привитой сополимер  $\text{NaNO}_2$  совместно с HCl в водной среде. Полученный подобным способом ПВТ растворим в 5М водном растворе роданида аммония. По известным константам уравнения Марка–Куна–Хаувинка для указанного раствора ПВТ при  $20^\circ\text{C}$

( $K = 7.1 \times 10^{-4}$  и  $\alpha = 0.64$  [19]) вискозиметрическим методом определяли среднюю молекулярную массу боковых тетразолсодержащих полимерных цепей. Степень набухания сетчатых привитых сополимеров в различных жидкостях находили гравиметрическим методом и вычисляли по формуле

$$K_{\text{наб}} = (m_{\text{г}} - m_{\text{п}})/m_{\text{п}},$$

где  $m_{\text{г}}$  и  $m_{\text{п}}$  — массы набухшего гидрогеля и сухого полимера соответственно.

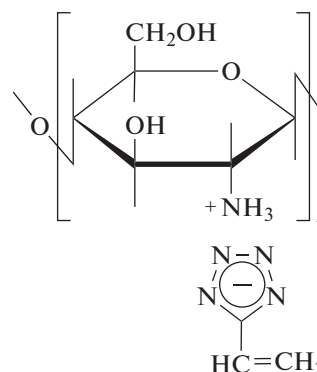
Термогравиметрический анализ тщательно высушенных образцов полимерных продуктов проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра “STA 449 F3 Jupiter” (“Netzsch”) в динамическом режиме при скорости нагревания 10 град/мин в инертной среде. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  соли ВТ с хитозаном в растворе ДМСО- $d_6$ , регистрировали на спектрометре “Varian VXR-500”. ИК-спектры пленок и УФ-спектры водных растворов соли ВТ с хитозаном регистрировали на спектрометре “Infracum FT-801” и спектрофотометре СФ-200 соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор ВТ в качестве прививаемого мономера обусловлен возможностью получения привитых сополимеров амфолитной природы, чему должно способствовать наличие основных аминогрупп в макромолекуле полисахарида и кислотные свойства N–N незамещенных тетразольных циклов в формируемых боковых полимерных цепочках. Однако различная кислотно-основная природа компонентов полимеризационной системы хитозан–ВТ обуславливает некоторую специфичность процесса привитой полимеризации в водной среде. Так, возможно образование солеподобных продуктов между мономерными звеньями полисахарида и винилового мономера. В свою очередь связывание мономера полимерной матрицей предполагает протекание матричной полимеризации винилового мономера с образованием не привитого сополимера, а интерполимерного комплекса между макромолекулами хитозана и образовавшегося в результате полимеризации ПВТ. Более того, встречным синтезом из гидрохлорида хитозана и натриевой соли ПВТ была установлена возможность формирования в водной среде интерполимерного комплекса состава 1 : 1, стабилизированного солевыми связями.

Известно, что не растворимый в воде нативный хитозан хорошо растворим в водных растворах кислот вследствие протонирования аминогрупп. Установлено, что растворимости полисахарида способствует присутствие в водном растворе и ВТ ( $pK_a$  4.1 [55]) в количестве не менее

75% от молярного содержания хитозана. Причиной растворимости является образование солеподобного продукта, который был выделен высаживанием из водного раствора в ацетон.



Результаты элементного анализа выделенной соли хитозана с ВТ (N 17.05%) указывают на ее эквивалентный состав (с учетом степени деацетилирования хитозана). В УФ-спектрах водного раствора соли проявляется полоса поглощения при  $\lambda = 224$  нм ( $\epsilon = 9500$  л/моль см), принадлежащая винилтетразолат-аниону. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  соли наблюдаются сигналы, характерные для молекулы ВТ в форме аниона: 121.22 ( $C_{\alpha}$ ), 122.81 ( $C_{\beta}$ ), 158.04 ( $C_5$ ) и 6.75 ( $H_A$ ), 6.10 ( $H_B$ ), 5.65 м. д. ( $H_C$ ). В ИК-спектрах выделенной соли хитозана с ВТ присутствуют полосы поглощения обоих компонентов, в частности, колебания при 1655, 1542, 1447, 1253, 1076  $\text{cm}^{-1}$  являются характеристическими для молекулы ВТ. На присутствие в соли молекул ВТ в анионной форме указывают и результаты термогравиметрического анализа. Температурный интервал разложения тетразольного цикла в структуре соли хитозан–ВТ по сравнению с исходным ВТ находится в более высокотемпературной области приблизительно на 30–40°C (рис. 1), что свидетельствует о его повышенной термостабильности.

Это может являться следствием повышения степени ароматичности цикла (т.е. возрастание его стабильности) при переходе в форму тетразолат-аниона. Как следствие, термическое разрушение тетразолат-аниона требует более высоких температур по сравнению с нативной формой тетразольного цикла.

Выделенная соль хитозана с ВТ, представляющая собой желтоватую вязкую массу, после продолжительного хранения на воздухе была снова растворена в воде и подвергнута полимеризации под действием персульфата калия. Образование продукта полимеризации указывает на сохранение винилового фрагмента ВТ, вошедшего в состав соли. Кроме того, серией опытов было установлено, что в отличие от акриловой кислоты [56] для ВТ не характерно протекание реакции Михаэля — присоединения молекулы мономера по

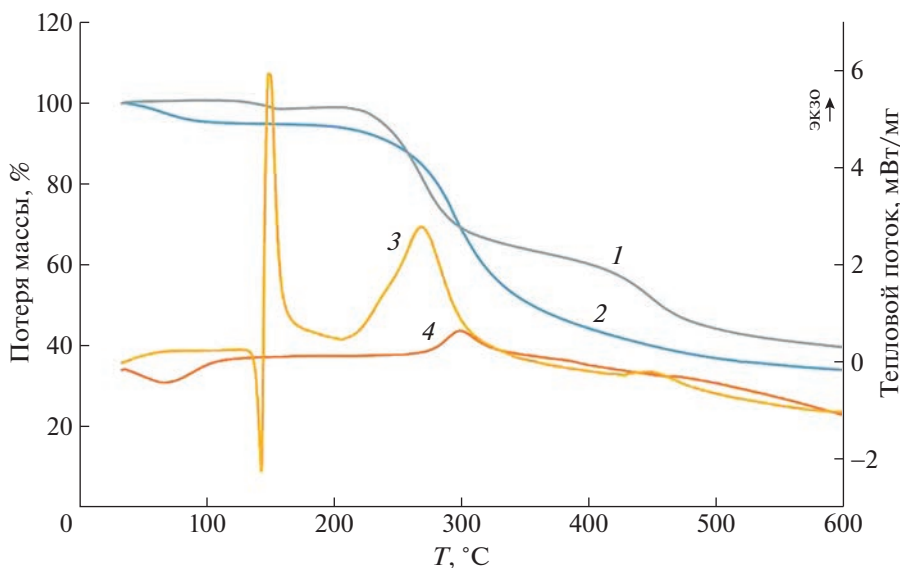


Рис. 1. Кривые ТГА (1, 2) и ДСК (3, 4) VT (1, 3) и соли VT с хитозаном (2, 4). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

кратной связи C=C к аминогруппе глюкозаминного цикла.

Таким образом, в условиях прививочной полимеризации VT на хитозан в водной среде участники реакции находятся в виде полимер-мономерной соли. Для иницирования полимеризации использовали персульфат калия и ДАК в концентрациях  $10^{-3}$  моль/л, что, согласно литературным данным, не приводит к деструктивным процессам в макромолекулах полисахарида. В воде полимеризация уже на начальных стадиях характеризуется потерей текучести системы и образованием геля, который по ходу процесса коллапсирует с выделением избыточного растворителя. Использование ДМФА в смеси с водой преследовало цель исключить явление гелеобразования в ходе полимеризации, поскольку ДМФА является растворителем для ПВТ. Однако добавление к воде ДМФА не позволило избежать образования геля, но исключило его синерезис по мере протекания реакции. Некоторые закономерности полимеризации и состав получаемых продуктов представлены в табл. 1.

Отмечено, что с увеличением содержания винилового мономера в исходной смеси возрастает степень прививки и доля звеньев VT в образующемся привитом сополимере. Однако во всех случаях содержание звеньев VT в привитом сополимере ниже, чем содержание винилового мономера в исходной смеси вследствие образования в ходе полимеризации не связанного с полисахаридом гомополимера VT. Добавление к воде ДМФА при использовании в качестве инициатора персульфата калия не влияет ни на степень прививки, ни на состав получаемого полимерного про-

дукта. Известно, что полимеризация VT в воде в присутствии персульфата калия может протекать и в отсутствие термического распада инициатора при комнатной температуре вследствие окислительно-восстановительного взаимодействия между мономером и инициатором [19]. Аналогичный процесс низкотемпературной полимеризации VT проявляется и в присутствии хитозана со всеми закономерностями, отмеченными для полимеризации при повышенной температуре. Полимеризация VT в присутствии хитозана в 0.1 M растворе соляной кислоты, где исключено образование соли между полисахаридом и виниловым мономером, не сопровождается гелеобразованием системы, а протекает гетерогенно с выделением творожистого осадка. Отмытые соответствующим образом от не связанных между собой хитозана и гомополимера VT полимерные продукты характеризуются гораздо меньшей степенью прививки по сравнению с аналогичными образцами, полученными в воде. Уменьшению степени прививки VT на хитозан способствует использование в качестве инициатора ДАК.

Исследование кинетических закономерностей полимеризации VT в присутствии хитозана в водной среде при мольном соотношении компонентов 1 : 1, [VT] = 0.1 моль/л, [персульфат калия] =  $10^{-3}$  моль/л и 60°C показало, что процесс заканчивается приблизительно за 2 ч с практически количественной конверсией мономера (суммарный выход ПВТ, связанного и не связанного с хитозаном, приближается к 100%) (рис. 2).

Исходя из кинетических кривых с учетом суммарного выхода тетразолсодержащего полимера была определена скорость привитой полимериза-

**Таблица 1.** Условия и результаты привитой полимеризации ВТ на хитозан (персульфат калия, 60°C, 24 ч)

Состав исходной смеси, мол. доли		Растворитель	Степень прививки, %	Содержание азота, %	Состав сополимера, мол. доли		Тепловой эффект разложения, Дж/г
хитозан	ВТ				хитозан	ВТ	
0.57	0.43	H <sub>2</sub> O	39	21.1	0.58	0.42	446
0.5	0.50	H <sub>2</sub> O	78	29.6	0.41	0.59	—
0.33	0.67	H <sub>2</sub> O	108	31.7	0.37	0.63	645
0.2	0.80	H <sub>2</sub> O	150	37.8	0.26	0.74	693
0.1	0.90	H <sub>2</sub> O	284	45.1	0.17	0.83	737
0.5	0.50	H <sub>2</sub> O : ДМФА (2:1)	79	30.0	0.38	0.62	—
0.5	0.50	0.1N HCl	38	20.9	0.61	0.39	—
0.2	0.80	0.1N HCl	80	30.1	0.40	0.60	—
0.5	0.50	H <sub>2</sub> O*	77	29.3	0.40	0.60	—
0.1	0.90	H <sub>2</sub> O*	315	50.1	0.11	0.89	—
0.5	0.50	H <sub>2</sub> O : ДМФА** (3:2)	55	25.1	0.50	0.50	—
0.5	0.50	H <sub>2</sub> O : ДМФА** (1:1)	56	25.5	0.49	0.51	—

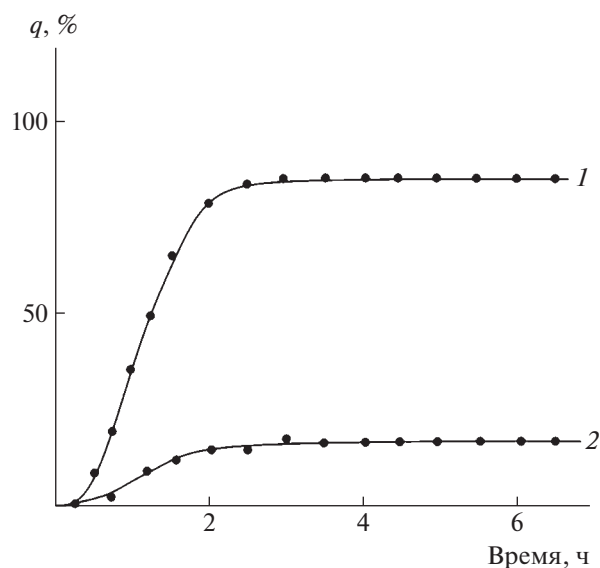
\*Температура полимеризации 25°C.

\*\* Инициатор ДАК.

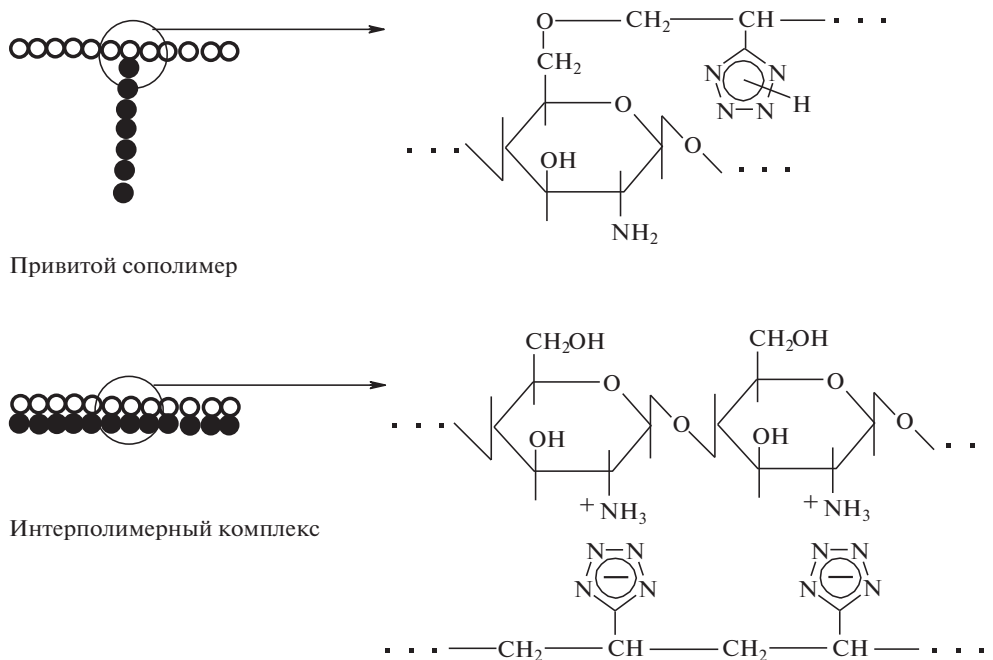
ции, равная  $1.19 \times 10^{-5}$  моль/л с. Принимая значение константы иницирования полимеризации ВТ в водной среде под действием персульфата калия равным  $0.27 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  [19] (допуская отсутствие влияния хитозана на  $k_i$ ), был рассчитан параметр полимеризационной активности ВТ  $k_p/k_o^{0.5} = 2.31 \text{ (л/моль с)}^{0.5}$ . Сравнение с аналогичным параметром полимеризации ВТ в отсутствие хитозана ( $k_p/k_o^{0.5} = 1.82 \text{ (л/моль с)}^{0.5}$  [19]) позволяет сделать вывод об активирующем действии предварительной ассоциации винилового мономера на полимерной матрице.

Исходя из особенностей полимеризационной системы ВТ–хитозан, можно было ожидать два варианта развития процесса полимеризации и строения получаемого полимерного продукта. Классический вариант привитой полимеризации предполагает формирование разветвленного полимера, основная полимерная цепь которого представляет собой макромолекулу хитозана, а боковые полимерные ответвления – цепи образующегося ПВТ. Причем в условиях радикального иницирования прививка карбоцепочечных фрагментов к хитозану возможна как по амино-, так и по гидроксильным группам. Возможность матричной полимеризации ВТ, связанного посредством солеобразования с хитозаном, предпо-

лагает образование интерполимерного комплекса между макромолекулами хитозана и образующегося ПВТ.



**Рис. 2.** Зависимость конверсии  $q$  от продолжительности полимеризации ВТ в воде в присутствии хитозана: 1 – привитой ПВТ, 2 – несвязанный ПВТ. Здесь и на рис. 4 условия полимеризации:  $[\text{ВТ}] = 0.1$  моль/л,  $[\text{персульфат калия}] = 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{ВТ}] : [\text{хитозан}] = 1$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ .



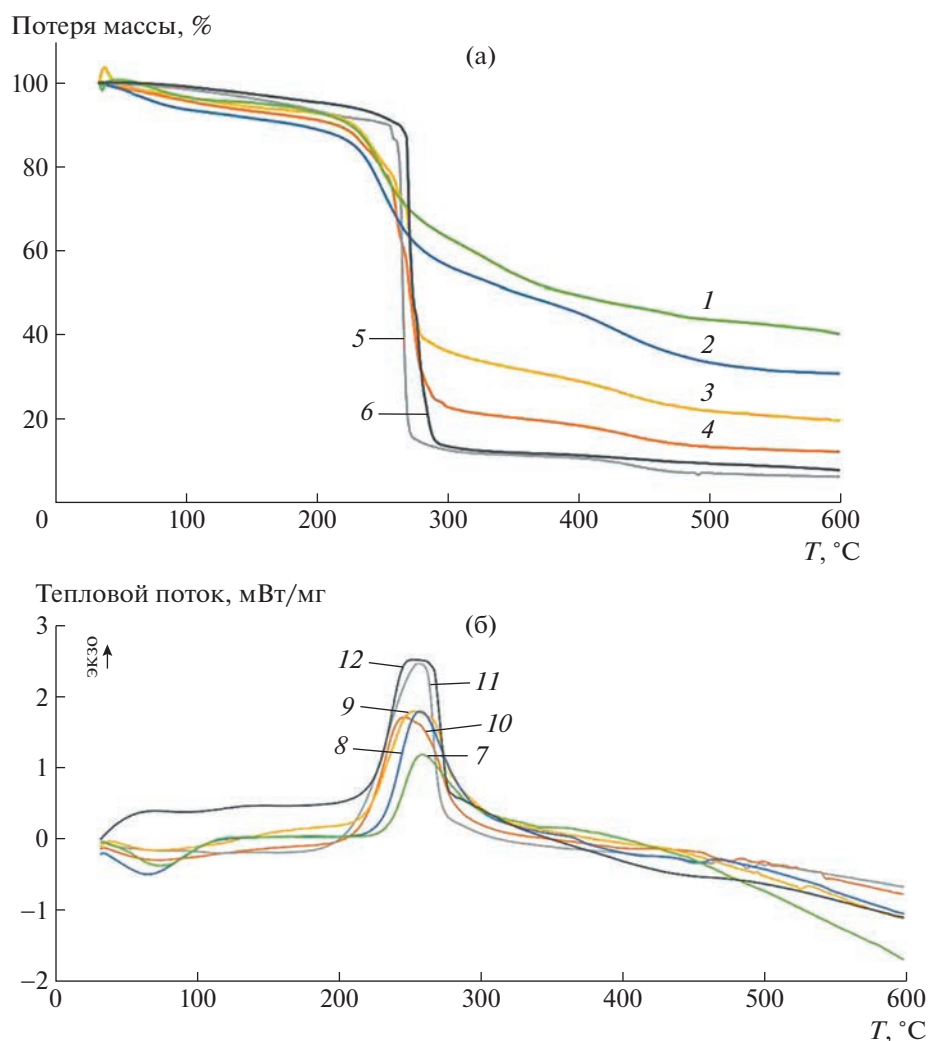
Однако тот факт, что процесс полимеризации сопровождается гелеобразованием реакционной системы, а получаемый полимерный продукт не растворим, а лишь ограниченно набухает в жидкостях (водные растворы HCl, NaOH и низкомолекулярных солей, ДМФА), которые должны были бы растворять разветвленный привитой сополимер и интерполимерный комплекс, свидетельствует в пользу образования привитого сополимера сетчатого строения. Вероятно, рекомбинация привитых к полимерной матрице растущих карбоцепных макрорадикалов приводит к формированию пространственной сетки, построенной из макромолекул хитозана сшитых цепочечными фрагментами ПВТ.

Подтверждением существования последних в структуре привитых сополимеров служат результаты термогравиметрического анализа. Характер термического разложения привитых сополимеров типичен для тетразолсодержащих полимеров [19]; разложение тетразольных циклов сопровождается большим процентом потери массы образца и высоким экзотермическим эффектом (рис. 3). Величина последнего возрастает пропорционально увеличению содержания тетразольных фрагментов в продукте привитой полимеризации (табл. 1). При этом температурный интервал разложения полимерных продуктов (245–255°C) по сравнению с солью VT–хитозан находится в более низкотемпературной области приблизительно на 50°C. Этот факт исключает образование продукта матричной полимеризации – интерполимерного комплекса, в котором гетероциклы тетразолсодержащего полимера должны существовать в анионной форме. В результате приви-

той полимеризации происходит формирование боковых цепочечных фрагментов ПВТ, содержащих неионизованные N–H незамещенные тетразольные циклы. Средняя молекулярная масса ПВТ (т.е. цепочечных фрагментов в привитом сополимере), полученного после деструкции сополимера посредством реакции диазотирования, составила  $\sim 1 \times 10^5$ .

Тем не менее, нельзя исключать сильного нековалентного (посредством ионных и водородных связей) взаимодействия цепочечных фрагментов макромолекул хитозана и ПВТ, что способствует существенному ужесточению формируемой пространственной сетки. Как следствие, продукты привитой полимеризации VT на хитозан сетчатого строения ограниченно набухают в жидкостях различной природы с образованием гелей с относительно невысокими значениями коэффициентов набухания. Наличие в структуре цепочечных фрагментов обоих компонентов придает сополимерам свойства полиамфолитов, т.е. способность к набуханию в водных средах в кислой и в щелочной областях pH. По изменению коэффициентов набухания образцов сополимеров, синтезированных за разные промежутки времени, можно проследить динамику формирования пространственной сетки в ходе привитой полимеризации. Увеличение продолжительности реакции способствует снижению степеней набухания получаемого сополимера, что является следствием формирования во времени все более жесткой сетчатой структуры (рис. 4).

Соотношение цепочечных фрагментов хитозана и ПВТ в привитом сополимере определяет его сродство по отношению к различным по природе



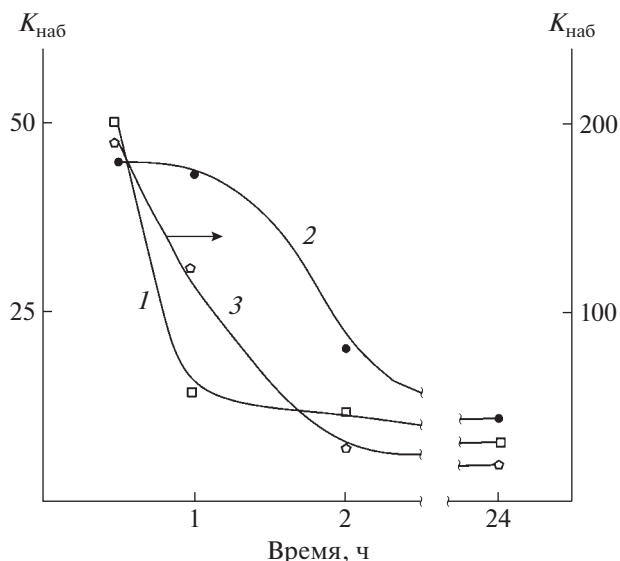
**Рис. 3.** Кривые ТГА (1–6) и ДСК (7–12) привитых сополимеров с содержанием звеньев ВТ 0.42 (1, 7), 0.63 (2, 8), 0.74 (3, 9), 0.84 мол. долей (4, 10), привитого сополимера после диазотирования (5, 11) и гомополимера ПВТ (6, 12).

жидкостям. Вполне закономерно, что коэффициент набухания сополимера в водном растворе HCl возрастает с увеличением содержания макромолекул полисахарида в пространственной сетке, мономерные звенья которых склонны к ионизации в кислой области вследствие протонирования аминогрупп (рис. 5). Наоборот, увеличение доли цепочечных фрагментов кислотного по природе ПВТ в структуре привитого сополимера способствует повышению степени набухания в водном растворе NaOH и в ДМФА (растворитель для ПВТ).

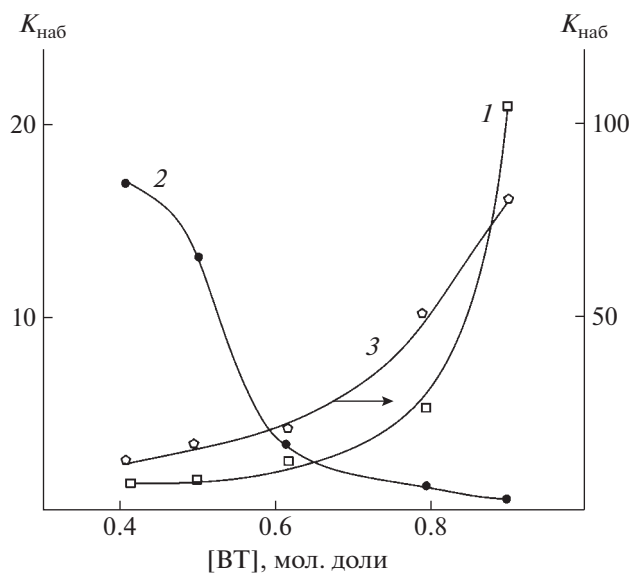
На абсорбционные свойства привитых сополимеров влияет и среда, использованная при их синтезе. Так, образцы, полученные привитой полимеризацией ВТ на хитозан в смеси  $H_2O$ –ДМФА, в которой синерезис формируемого в ходе полимеризации геля выражен в гораздо меньшей сте-

пени, чем в водной среде, способны набухать и в воде при нейтральных значениях pH с образованием гидрогелей с  $K_{наб}$  в диапазоне 20–30.

Таким образом, продемонстрирован еще один подход совмещения в одной полимерной структуре глюкозаминных и тетразольных циклов. Наряду с модификационным способом введения тетразольных циклов в макромолекулярную структуру хитозана [24] это возможно достичь и привитой полимеризацией ВТ в присутствии полисахарида в условиях радикального инициирования. Однако вместо ожидаемых разветвленных полимерных привитых сополимеров были получены сетчатые полимерные продукты, структура которых построена из макромолекул хитозана, сшитых цепочечными фрагментами ПВТ. Синтезируемые привитые сополимеры являются поли-



**Рис. 4.** Степень набухания привитого сополимера ВТ на хитозан в ДМФА (1), 0,1 М НСl (2) и 0,1 М NaOH (3) в зависимости от продолжительности полимеризации.



**Рис. 5.** Степень набухания привитых сополимеров ВТ на хитозан в ДМФА (1), 0,1 М НСl (2) и 0,1 М NaOH (3) в зависимости от содержания в сополимере звеньев ВТ. Условия полимеризации: [ВТ] = 0,1 моль/л, [персульфат калия] =  $10^{-3}$  моль/л, 60°C, продолжительность полимеризации 24 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dumitriu S. Polysaccharides. Structural Diversity and Functional Versatility. New York: CRC Press, 2005.
2. Rinaudo M. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 7. P. 603.
3. Belgacem M.N., Gandini A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Amsterdam; London; New York: Elsevier, 2008.
4. Pillai C.K.S., Paul W., Sharma Ch.P. // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. № 7. P. 641.
5. Kean T., Thanou M. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2010. V. 62. № 1. P. 3.
6. Kritchenkov A.S., Andranovits S., Skorik Y.A. // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 3. P. 231.
7. Badawy M.E.I. // Polym. Int. 2000. V. 57. № 2. P. 254.
8. Pan Y., Luo X., Zhu A., Dai Sh. // J. Biomater. Sci. 2009. V. 20. P. 981.
9. Philippova O.E., Korzhagina E.V. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 7. P. 552.
10. Liu H., Zhao Yu., Cheng S., Huang N., Leng Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 124. P. 2641.
11. Mochalova A.E., Smirnova L.A. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 2. P. 131.
12. Berezin A.S., Ishmetova R.I., Rusinov G.L., Skorik Yu.A. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 7. P. 1624.
13. Kritchenkov A.S., Lipkan N.A., Kurliuk A.V., Shakola T.V., Egorov A.R., Volkova O.V., Meledina T.V., Suchkova E.P., Zabolalova L.A., Dysin A.P. // Pharm. Chem. J. 2020. V. 54. № 2. P. 138.
14. Kritchenkov A.S., Egorov A.R., Krytchankou I.S., Dubashynskaya N.V., Volkova O.V., Shakola T.V., Kurliuk A.V., Skorik Yu.A. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 132. P. 340.
15. Kashkouli K.I., Torkzadeh-Mahani M., Mosaddegh E. // Mater. Sci. Eng. 2018. V. 89. P. 166.
16. Ostrovskii V.A., Popova E.A., Trifonov R.E. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 4. P. 768.
17. Ostrovskii V.A., Popova E.A., Trifonov R.E. // Adv. Heterocycl. Chem. 2017. V. 123. P. 1.
18. Myznikov L.V., Vorona S.V., Zevatskii Y.E. // Chem. Heterocycl. Comp. 2021. V. 57. № 3. P. 224.
19. Kizhnyayev V.N., Pokatillov F.A., Vereshchagin L.I. // Polymer Science C. 2008. V. 50. № 1. P. 1.
20. Pokatillov F.A., Kizhnyayev V.N. // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 11. P. 894.
21. Pokatillov F.A., Kizhnyayev V.N., Zhitov R.G., Krakhotkina E.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 12. P. 1990.
22. Pokatillov F.A., Kizhnyayev V.N., Akamova E.V., Edel'shtein O.A. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 3. P. 190.
23. Andriyanova N.A., Smirnova L.A., Semchikov Yu.D., Kir'yanov K.V., Zaborshchikova N.V., Ur'yash V.F., Vostokov N.V. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 5. P. 483.
24. Pokatillov F.A., Akamova E.V., Kizhnyayev V.N. // e-Polymers. 2022. V. 22. № 1. P. 203.
25. Garcia-Valdez O., Champagne P., Cunningham M.F. // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 76. № 1. P. 151.

амфолитами и, как следствие, проявляют рН-чувствительные свойства.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки Российской Федерации (код темы FZZE-2023-0006; соглашение № 075-03-2023-036).



26. Yazdani-Pedram M., Retuert J. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 10. P. 1321.
27. Prashanth K.V.H., Tharanathan R. // Carbohydr. Polym. 2003. V. 54. № 3. P. 343.
28. Mochalova A.E., Smirnova L.A., Semchikov Yu.D., Kir'yanov K.V., Drozdov Yu.N., Prusakova I.I. // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 6. P. 614.
29. Mochalova A.E., Kruglova E.N., Yunin P.A., Apryatina K.V., Smirnova O.N., Smirnova L.A. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 2. P. 93.
30. Pourjavadi A., Mahdavinia G.R., Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 8. P. 2048.
31. Kim S.Y., Cho S.M., Lee Y.M., Kim S.J. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. № 7. P. 1381.
32. Don T.M., King C.F., Chiu W.Y. // Polym. J. 2002. V. 34. № 6. P. 418.
33. Zhang J., Yuan Y., Shen J., Lin S. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 4. P. 847.
34. Wang M., Xu L., Zhai M., Peng J., Li J., Wei G. // Carbohydr. Polym. 2008. V. 74. № 3. P. 498.
35. Cai H., Zhang Z.P., Sun Ch.P., Lin He B., Xia Zhu X. // Radiat. Phys. Chem. 2005. V. 74. № 1. P. 26.
36. Felinto M.C.F.C., Parra D.F., Silva C.C., Angerami J., Oliveira M.J.A., Lugão A.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2007. V. 265. № 1. P. 418.
37. Dergunov S.A., Nam I.K., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Shaikhutdinov E.M. // Radiat. Phys. Chem. 2005. V. 72. № 5. P. 619.
38. Singh V., Kumar P., Sanghi R. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 2. P. 340.
39. Fang S., Wang G., Li P., Xing R., Liu S., Qin Y., Yu H., Chen X., Li K. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 115. P. 754.
40. Fang S., Wang G., Xing R., Chen X., Liu S., Qin Y., Li K., Wang X., Li R., Li P. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 132. P. 575.
41. Spagnol C., Rodrigues F.H.A., Pereira A.G.B., Fajardo F.R., Rubira A.F., Muniz E.C. // Carbohydr. Polym. 2012. V. 87. № 3. P. 2038.
42. Liu J., Wang Q., Wang A. // Carbohydr. Polym. 2007. V. 70. № 1. P. 166.
43. Xie Y.T., Wang A.Q. // Iran. Polym. J. 2010. V. 19. № 2. P. 131.
44. Mochalova A.E., Zaborshchikova N.V., Knyazev A.A., Smirnova L.A., Izvozchikova V.A., Medvedeva V.V., Semchikov Yu.D. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 9. P. 918.
45. Mochalova A.E., Smirnova L.A., Zaitsev S.D., Semchikov Yu.D., Zaitseva I.I., Pavlov G. M. // Polymer Science B. 2007. V. 49. № 9–10. P. 232.
46. Ijaz H., Tulain U.R., Minhas M.U., Mahmood A., Sarfraz R.M., Erum A., Danish Z. // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2022. V. 71. № 5. P. 336.
47. Khan S., Anwar N. // Int. J. Polym. Sci. 2019. V. 2019. P. 1.
48. Mahdavinia G.R., Pourjavadi A., Hosseinzadeh H., Zohuriaan M.J. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 7. P. 1399.
49. Khairkar S.R., Raut A.R. // Sci. J. Analyt. Chem. 2014. V. 2. № 6. P. 67.
50. Skotnikova D.S., Mochalova A.E., Smirnova L.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 5. P. 634.
51. Rong Q., Feng F., Ma Z. // Biosensors Bioelectronics. 2016. V. 75. P. 148.
52. Metzler M., Chylińska M., Kaczmarek H. // J. Polym. Res. 2015. V. 22. P. 146.
53. Kaskhoulis K.I., Torkzadeh-Mahani M., Mosaddegh E. // Mater. Sci. Eng. 2018. V. 89. P. 166.
54. Santos K.S.C.R., Coelho J.F.J., Ferreira P., Pinto I., Lorenzetti S.G., Ferreira E.I., Higa O.Z., Gil M.H. // Int. J. Pharm. 2006. V. 310. P. 37.
55. Kizhnyayev V.N., Vereshchagin L.I. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. № 2. P. 143.
56. Sashiwa H., Yamamori N., Ichinose Y., Sunamoto J., Aiba S. // Macromol. Biosci. 2003. V. 3. P. 231.