

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 541.64:541.49:544.6.018.47-036.5

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-3-242-256>

Поступила в редакцию 26.01.2023

Received 26.01.2023

Е. К. Фомина¹, Е. В. Гринюк^{1,2}, И. А. Климовцова¹, Д. Л. Кудрявский^{1,2}, А. А. Федоренко^{1,2},
Я. Д. Иванчиков³, Д. И. Шиман^{1,2}, И. А. Сальникова⁴, О. В. Якименко²

¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³ООО «Адукар», Минск, Беларусь

⁴Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ АБСОРБЕНТОВ ПОСРЕДСТВОМ ПРИВИВКИ АКРИЛАМИДА К ЦЕПЯМ ХИТОЗАНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Аннотация. Синтезированы гибридные гидрогели посредством радиационной прививки акриламида к цепям хитозана в уксуснокислых водных растворах. Структура привитого сополимера хитозана с акриламидом изучена методами Фурье-ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа и совмещенного термического анализа. Установлено, что центрами прививки растущих цепей полиакриламида на макромолекулах хитозана являются как гидроксильные, так и аминогруппы полисахарида. Изучено влияние мольных отношений реагентов на сорбционные и реологические свойства полученных гидрогелей. Проведено химическое модифицирование гидрогелей на основе привитых сополимеров хитозана с акриламидом посредством щелочного гидролиза и установлено его влияние на сорбционную способность гидрогелей по отношению к воде и ионам Cu(II).

Ключевые слова: хитозан, акриламид, гамма-облучение, радиационное иницирование, радикальная прививочная сополимеризация, гидрогель, сорбционная способность, ионы Cu(II)

Для цитирования. Получение гибридных абсорбентов посредством прививки акриламида к цепям хитозана под воздействием гамма-излучения / Е. К. Фомина [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 3. – С. 242–256. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-3-242-256>

E. K. Fomina¹, E. V. Grinyuk^{1,2}, I. A. Klimovtsova¹, D. L. Kudryavsky^{1,2}, A. A. Fedorenko^{1,2},
Y. D. Ivanchikov³, D. I. Shiman^{1,2}, I. A. Salnikova⁴, O. V. Yakimenko²

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Belarusian State University, Minsk, Belarus

³Limited Liability Company «Adukar», Minsk, Belarus

⁴The Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

OBTAINING HYBRID ABSORBENTS BY GRAFTING ACRYLAMIDE ONTO CHITOSAN CHAINS UNDER GAMMA IRRADIATION

Abstract. Hybrid hydrogels have been synthesized by radiation grafting of acrylamide to chitosan chains. The structure of the acrylamide-grafted chitosan was examined using FTIR spectroscopy, X-ray diffraction and simultaneous thermal analysis. It has been determined that both hydroxyl and amino groups of the polysaccharide are the grafting centers of growing polyacrylamide chains on the chitosan macromolecules. The effect of the reagents ratio on the sorption and rheological properties of the obtained hydrogels has been studied. Hydrogels based on acrylamide-grafted chitosan were modified chemically by alkaline hydrolysis, and the effect of hydrolysis on the sorption capacity of hydrogels with respect to water and Cu(II) ions was examined.

Keywords: chitosan, acrylamide, gamma irradiation, radiation initiation, radical grafting copolymerization, hydrogel, sorption capacity, Cu(II) ions

For citation. Fomina E. K., Grinyuk E. V., Klimovtsova I. A., Kudryavsky D. L., Fedorenko A. A., Ivanchikov Y. D., Shiman D. I., Salnikova I. A., Yakimenko O. V. Obtaining hybrid absorbents by grafting acrylamide onto chitosan chains under gamma irradiation. *Vestsi Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 3, pp. 242–256 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-3-242-256>

Введение. Полимерные гидрогели – материалы на основе гидрофильных сетчатых высокомолекулярных соединений, которые способны поглощать и удерживать значительные количества воды [1, 2]. Они применяются в качестве влагоудерживающих агентов в сельском хозяйстве [2–4], сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов, в производстве биосенсоров и изделий гигиенического назначения, в клеточной инженерии, в растениеводстве и медицине для доставки и контролируемого высвобождения действующих веществ [2, 5].

Гидрогели получают на основе синтетических или природных полимеров. В последнее время все чаще применяются гибридные абсорбирующие материалы, сочетающие свойства гелей на основе природных и синтетических полимеров [5, 6]. Для создания сорбентов часто используется хитозан (ХТЗ), обладающий антибактериальной активностью [7]. Методы синтеза гидрогелей на основе ХТЗ включают сшивание по свободнорадикальному механизму с использованием сшивающих агентов и виниловых мономеров для передачи цепи, химические реакции с участием гидроксильных и аминогрупп, электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженными функциональными группами других полимеров и ионами металлов [7].

Высокая абсорбционная способность гидрогелей на основе привитых сополимеров ХТЗ с акриловыми мономерами обусловлена не только сетчатой структурой макромолекул, но и наличием большого количества гидрофильных групп: amino- и гидроксильных групп ХТЗ, карбоксильных, амидных или сульфоновых групп полиакрилатов. Увеличение функциональности макромолекул гибридных гидрогелей способствует возрастанию их абсорбционных свойств, например, по отношению к ионам тяжелых металлов [8].

Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью получения новых высокоэффективных гибридных сорбентов, сочетающих свойства природных полисахаридов (низкая токсичность, биоразлагаемость, биосовместимость) и синтетических полиакрилатов (механическая прочность), которые позволяют не только поглощать и удерживать большие количества воды, но и эффективно извлекать ионы тяжелых металлов из растворов. Цель работы – синтез гибридных гидрогелей посредством прививки акриламида (АА) к цепям ХТЗ в уксуснокислых водных растворах под воздействием гамма-излучения, а также выявление корреляций между условиями синтеза и сорбционными и реологическими свойствами полученных гидрогелей.

Экспериментальная часть. В работе использовали ХТЗ пищевой (ТУ 9289-067-00472124-03, ООО «Биопрогресс», Россия) с молекулярной массой (ММ) 50 и 250 кДа и степенью деацетилирования (СД), равной 80–82 % (по паспорту производителя). Определение СД методом потенциометрического титрования [9] показало, что СД для ХТЗ с ММ 50 кДа составляет 74 %, а для ХТЗ с ММ 250 кДа – 90 %. В качестве прививаемого мономера применяли АА (Reanal, Венгрия), который очищали перекристаллизацией из спирта этилового питьевого 95 % (ГОСТ 5963-67).

С целью радиационной прививки АА к цепям ХТЗ готовили растворы смесей ХТЗ и АА с различными концентрациями полимера и мономера (табл. 1). Образцы получали смешиванием растворов ХТЗ в 2 %-ной уксусной кислоте с водными растворами АА. Применяли ледяную уксусную кислоту квалификации «х. ч.».

Радиационная обработка растворов. Радиационное модифицирование водно-уксуснокислых растворов ХТЗ с добавками АА проводили с использованием кобальтовой установки УГУ-420 с активностью 100 кКи. Мощность дозы составляла 1,4 Гр/с. Величины поглощенной дозы (ПД) (30 и 40 кГр) задавали продолжительностью облучения. Определение величин ПД проводили с помощью дозиметрических пленок Fujifilm FTR-125 (Япония), предназначенных для измерения доз от 5 до 300 кГр, измерение оптической плотности до и после облучения – на спектрофотометре Shimadzu UV 2401 РС при длине волны 280 нм. Облучение образцов осуществляли на воздухе при температуре камеры гамма-установки 16 °С.

Очистка гидрогелей. Образцы привитых сополимеров ХТЗ с АА, полученные при радиационном облучении водно-уксуснокислых растворов их смеси, очищали от не вступившего в реакцию мономера, гомополимера полиакриламида (ПАА), а также уксусной кислоты посредством их экстракции в аппарате Сокслета. Экстракцию проводили дистиллированной водой в течение 6 полных циклов. Затем образцы сушили при 70 °С и атмосферном давлении до постоянной массы.

Определение конверсии мономера и степени прививки. Конверсию мономера и степень прививки определяли по формулам:

$$\text{конверсия, \%} = \frac{m_{\text{прив.СП}} - m_{\text{ХТЗ}}}{m_{\text{исх. мономера}}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

$$\text{степень прививки, мас.\%} = \frac{m_{\text{прив.СП}} - m_{\text{ХТЗ}}}{m_{\text{ХТЗ}}}, \quad (2)$$

где $m_{\text{прив. СП}}$ – масса привитого сополимера (СП) ХТЗ с АА после экстракции в аппарате Сокслета и сушки; $m_{\text{ХТЗ}}$ – масса ХТЗ в образце до экстракции; $m_{\text{исх. мономера}}$ – масса АА в образце до экстракции.

Щелочной гидролиз привитых сополимеров ХТЗ с АА. С целью увеличения содержания ионогенных групп в цепях привитого ПАА проводили щелочной гидролиз сополимера. Гидролиз осуществляли двумя способами: 1) гидролиз предварительно равновесно набухших в дистиллированной воде гидрогелей проводили при комнатной температуре (23 ± 1 °С) в растворе NaOH (х. ч.) в течение 48 ч. Концентрация щелочи выбрана исходя из массы навесок сополимеров таким образом, чтобы содержание карбоксилатных групп в привитом сополимере составило 10; 30; 50 и 70 мол.% (при допущении, что вся щелочь будет израсходована на гидролиз). После гидролиза гидрогели очищали в дистиллированной воде при перемешивании на магнитной мешалке. Воду заменяли до достижения нейтрального значения pH. Затем образцы высушивали при температуре 70 °С в сушильном шкафу; 2) навески сухих образцов привитых сополимеров ХТЗ с АА помещали в 1 н раствор NaOH и выдерживали при температуре 80 °С в течение 1, 2, 3, 4 и 5 ч. Очистку образцов от избытка щелочи и сушку проводили так же, как описано выше.

Подготовка растворов для изучения сорбционной способности гидрогелей по отношению к воде и ионам Cu(II) при различных pH. Готовили 0,01 М растворы Na₂SO₄ (х. ч.) со значениями pH, равными 1,0; 2,1; 3,2; 5,6; 7,8; 9,8. Требуемых значений pH добивались добавлением необходимого количества 0,1 н растворов NaOH или H₂SO₄, которые готовили из фиксаналов. Контроль pH проводили при помощи портативного измерителя HI 83141, оснащенного комбинированным электродом HI 1230В и температурным датчиком (HANNA Instruments, Румыния). При этом 0,01 М растворы CuSO₄ со значениями pH 1,0; 2,1; 3,2; 5,6; 7,8 готовили в мерных колбах. Для получения растворов навеску CuSO₄·5H₂O (ч. д. а.) помещали в колбу, а затем доводили объем до метки 0,01 М растворами Na₂SO₄, приготовление которых описано выше.

Осцилляционная реометрия. Реологические свойства равновесно набухших в дистиллированной воде гидрогелей изучали в осцилляционном режиме (пластина P1) с помощью вискозиметра (RHEOTEST RN 5.1, Германия).

Совмещенный термический анализ. Термический анализ (термогравиметрия (ТГ) с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК)) порошков ХТЗ (ММ 250 кДа), промышленного ПАА Alcofood 254S (SNF Floerger, Франция), смеси ХТЗ с ПАА Alcofood 254S, привитого сополимера ХТЗ с АА (СП-1 в табл. 1) осуществляли с использованием синхронного термического анализатора STA449-F3 Jupiter (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота с использованием корундового тигля в температурном диапазоне от 30 до 720 °С. Калибровку калориметра проводили путем определения температур и энтальпий плавления стандартных калибровочных образцов (дифенила, индия, олова, висмута, цинка, хлорида цезия и алюминия). Надежность термогравиметрического исследования была проверена путем определения потерь массы оксалата кальция (CaC₂O₄·xH₂O). Установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определять температуру фазовых переходов с погрешностью $\pm 0,5$ °С, а потерю массы с точностью 0,5 %.

Порошки для анализа изготовлены посредством растирания в фарфоровой ступке пленок, полученных высушиванием при 70 °С уксуснокислого водного раствора индивидуального ХТЗ, водного раствора ПАА, смеси вышеуказанных растворов, в которой концентрация ХТЗ и ПАА составляла соответственно 1 и 4 мас.%, а также привитого сополимера (СП-1 в табл. 1) ХТЗ с АА.

Навеска образца – 2–9 мг. Кривую ДСК, интегральную кривую ТГ и дифференциальную термодинамическую кривую ($dTГ$) рассчитывали при помощи программного обеспечения, представленного производителем STA449-F3 Jupiter.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы порошков индивидуальных полимеров ХТЗ (ММ 250 кДа), ПАА Alcofood 254S (SNF Floerger, Франция), порошка смеси ХТЗ с ПАА, полученного из водно-уксуснокислого раствора ХТЗ с ПАА, в котором концентрация ХТЗ и ПАА составляла соответственно 1 и 4 мас.%, а также порошка привитого сополимера ХТЗ с АА (СП-1 в табл. 1) регистрировали при комнатной температуре на дифрактометре (Malvern Panalytical Empyrean X-ray, Великобритания) в интервале углов 2θ от 5° до 65° с шагом 0,013, используя излучение CuK_α . Способ изготовления порошков описан выше.

Определение степени набухания гидрогелей. Для определения равновесной степени набухания полученных гидрогелей навески сухих образцов помещали в дистиллированную воду и выдерживали в течение 48 ч при комнатной температуре. Затем набухшие образцы отфильтровывали, измеряли их массу и рассчитывали степень набухания каждого образца:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (3)$$

где α – степень набухания, г/г; m – масса набухшего гидрогеля, г; m_0 – масса сухого гидрогеля до набухания, г.

Степень набухания гелей в 0,01 М растворах Na_2SO_4 и 0,01 М растворах $CuSO_4$ при различных значениях рН определяли аналогичным образом. Для каждого образца проводилось по три параллельных измерения.

Фурье-ИК спектроскопия в режиме НПВО. ИК-спектры порошков гелей записывали на Фурье-ИК спектрометре BRUKER ALPHA (Bruker, Германия) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (приставка ATR Di) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 cm^{-1} с шагом 2 cm^{-1} . Количество сканирований – 24.

Порошки состояли из неоднородных по размеру частиц, поэтому нормирование спектров ПАА производилось делением на площадь реперной полосы $\approx 1450\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания группы CH_2), а спектров ХТЗ – делением на площадь полосы $\approx 1150\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания гликозидной связи $\nu_a\text{ C-O-C}$). Спектры привитых сополимеров ХТЗ с АА нормировали делением на сумму площадей полос 1450 и 1150 cm^{-1} . Математическую обработку спектров проводили с помощью программ Omnic (Thermo Scientific, США) и Origin 2021 (OriginLab Corporation, США).

Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Навески сухих образцов гидрогелей массой около 60 мг помещали в 10 мл 0,01 М растворов $CuSO_4$ с различными значениями рН и выдерживали в течение 48 ч при комнатной температуре. Затем гель отделяли от раствора фильтрованием и определяли содержание ионов $Cu(II)$ в фильтрате методом атомно-абсорбционного спектрального анализа на спектрофотометре Atomic Absorption Spectrometer AAnalyst 400 производства Perkin Elmer. Количество ионов, сорбируемых гидрогелями из 0,01 М растворов $CuSO_4$, определяли по разнице концентраций ионов в растворе до и после набухания в них гидрогелей. Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли стандартными методами математической статистики. Коэффициенты Стьюдента определяли по таблицам при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Результаты и их обсуждение. Гамма-облучение водно-уксуснокислых растворов ХТЗ с добавками АА (см. табл. 1) при всех изученных концентрациях полимера и мономера приводит к потере их текучести, что свидетельствует о формировании сшитой структуры макромолекул. При концентрации ХТЗ 1,0 мас.% и АА 20,0 мас.% конверсия мономера становится почти стопроцентной (см. табл. 1). Конверсия АА уменьшается при увеличении содержания ХТЗ по отношению к содержанию мономера в водно-уксуснокислом растворе (СП-1, СП-2, СП-6 в табл. 1), что обусловлено снижением подвижности свободных радикалов мономера вследствие увеличения вязкости среды [10]. Высокие значения конверсии мономера и степени прививки обусловлены высокими концентрациями АА и выбранной величиной дозы гамма-облучения.

Таблица 1. Состав уксуснокислых водных растворов ХТЗ с добавками АА, предназначенных для гамма-облучения, а также параметры прививки

Table 1. Composition of acetic acid aqueous solutions of chitosan with acrylamide for gamma irradiation, and grafting parameters

Наименование образца	Концентрация, мас.%		Поглощенная доза, кГр	Конверсия мономера, %	Степень прививки, мас.%
	ХТЗ	АА			
СП-1	1,0*	5,0	30	81	4
СП-2	1,0*	10,0	30	93	9
СП-3	1,0*	20,0	30	97	20
СП-4	1,0*	30,0	30	100	30
СП-5	0,5*	20,0	30	97	39
СП-6	2,0*	20,0	30	89	9
СП-7	1,5*	20,0	30	99	13
СП-8	1,0**	20,0	30	98	20
СП-9	1,0*	20,0	40	99	20

Примечание. СП – сополимер, * – $MM_{ХТЗ} = 250$ кДа, ** – $MM_{ХТЗ} = 50$ кДа.

На рис. 1 представлены Фурье-ИК спектры и фрагменты Фурье-ИК спектров в диапазоне $1800\text{--}800\text{ см}^{-1}$ порошков индивидуальных ПАА, ХТЗ, их смеси, полученной из раствора, в котором концентрация ХТЗ и ПАА составляла соответственно 1 и 4 мас.%, а также привитого сополимера ХТЗ с АА (СП-1). Необходимо отметить корректность сравнения смеси ХТЗ с ПАА с образцом СП-1 привитого сополимера ХТЗ с АА, поскольку было установлено (см. табл. 1), что степень прививки для данного образца сополимера составляет 4 мас.%, что соответствует массовому соотношению ХТЗ к привитому ПАА, равному 1 к 4, как и в полимерной смеси.

В табл. 2 и 3 указано отнесение полос поглощения в Фурье-ИК спектрах ПАА и ХТЗ к типу колебаний определенных химических связей макромолекул. На Фурье-ИК спектрах привитого сополимера (рис. 1, кривая 4) наблюдаются значительные изменения интенсивности полос валентных колебаний связей NC-OH (1057 см^{-1}) и $\text{H}_2\text{C-OH}$ (1015 см^{-1}) ХТЗ, а также полосы деформационных колебаний аминогрупп (1539 см^{-1}) по сравнению со спектром исходного ХТЗ (рис. 1, кривая 2).

На основании полученных данных можно предположить, что прививка АА к макромолекулам ХТЗ происходит как по гидроксильным [19], так и по аминогруппам ХТЗ [20, 21].

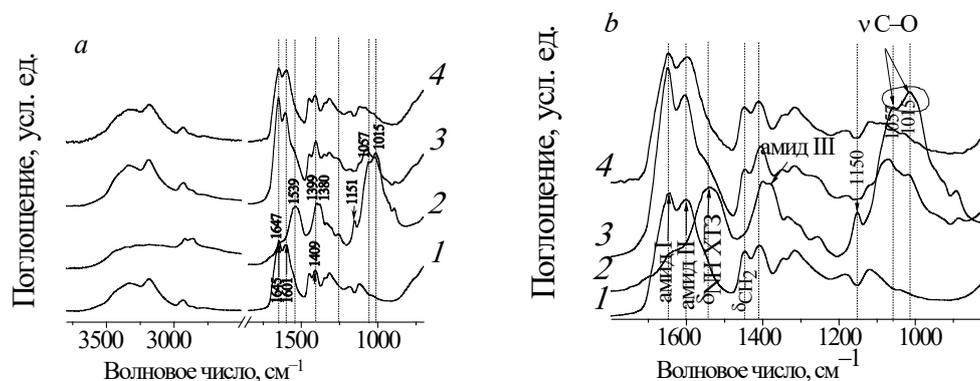


Рис. 1. Фурье-ИК спектры (a) и фрагменты Фурье-ИК спектров в диапазоне $1800\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (b) порошков ПАА (1), ХТЗ (2), их смеси (3), а также привитого сополимера ХТЗ с АА (4)

Fig. 1. FTIR spectra (a) and fragments of FTIR spectra in the range of $1800\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (b) of polyacrylamide (1), chitosan (2), their mixture (3), and acrylamide-grafted chitosan (4) powders

Таблица 2. Отнесение полос поглощения в Фурье-ИК спектре ПАА к колебаниям определенных химических связей макромолекулы
Table 2. Attribution of the absorption bands of polyacrylamide to the vibrations of certain chemical bonds in the FTIR spectrum of the macromolecule

Положение полосы в Фурье-ИК спектре, волновое число, см ⁻¹	Тип колебаний	Источник
3400–3200	ν –ОН, водородные связи	[11, 12]
3337	ν_a N–H в –CONH ₂	[11, 12]
3185	ν_s N–H в –CONH ₂	[11, 12]
2934	ν_a CH ₂	[11, 12]
2847	ν_s CH ₂	[11, 12]
1645	амид I (ν_s C=O в группе –CONH ₂)	[12–14]
1601	амид II (δ N–H в –CONH ₂)	[11, 12]
1447	δ CH ₂	[11]
1409	ν_s C=O в группе –COO ⁻	[11–13]
1345	ω CH ₂	[11, 14]
1315	δ CH	[11, 14]
1183	ν_b C–C	[11]
1120	ν_a C–C	[11]

Примечание. Типы колебаний: ν – валентные, ν_s – валентные симметричные, ν_a – валентные асимметричные, δ – деформационные, ω – веерные.

Таблица 3. Отнесение полос поглощения в Фурье-ИК спектре ХТЗ к колебаниям определенных химических связей макромолекулы
Table 3. Attribution of the absorption bands of chitosan to the vibrations of certain chemical bonds in the FTIR spectrum of the macromolecule

Положение полосы в Фурье-ИК спектре, волновое число, см ⁻¹	Тип колебаний	Источник
4000–2000	Перекрывающиеся ν –ОН и ν N–H	[15]
3274	ν_a N–H	[15]
3180	ν_s N–H	[15]
2920	ν_a C–H пиранозного кольца	[15]
2859	ν_s C–H пиранозного кольца	[15]
1647	амид I (ν_s C=O)	[15, 16]
1539	амид II (δ N–H)	[15, 16]
1399	ν_a C=O	[15]
1380	амид III (δ CO–NH)	[16]
1151	ν_a C–O–C	[15, 16]
1057	ν C–O вторичной гидроксильной группы (характерный пик –CH–ОН в циклических спиртах)	[17, 18]
1015	ν C–O первичной гидроксильной группы (характерный пик –CH ₂ –ОН в первичных спиртах)	[17, 18]

Примечание. Типы колебаний: ν – валентные, ν_s – валентные симметричные, ν_a – валентные асимметричные, δ – деформационные.

Прививка АА к цепям ХТЗ подтверждается результатами совмещенного термического анализа. Из литературных данных [22] следует, что механизм термической деградации ХТЗ заключается в дегидратации, деацетилировании и разрыве цепи полимера. Из ТГ и dТГ кривых ХТЗ (рис. 2, а) видно, что для полимера, полученного из водно-уксуснокислого раствора, характерна трехступенчатая деградация. Первая область разложения полимера – с момента начала нагревания до 120 °С с максимумом при 87 °С (потеря 9 % массы образца), что связано с удалением

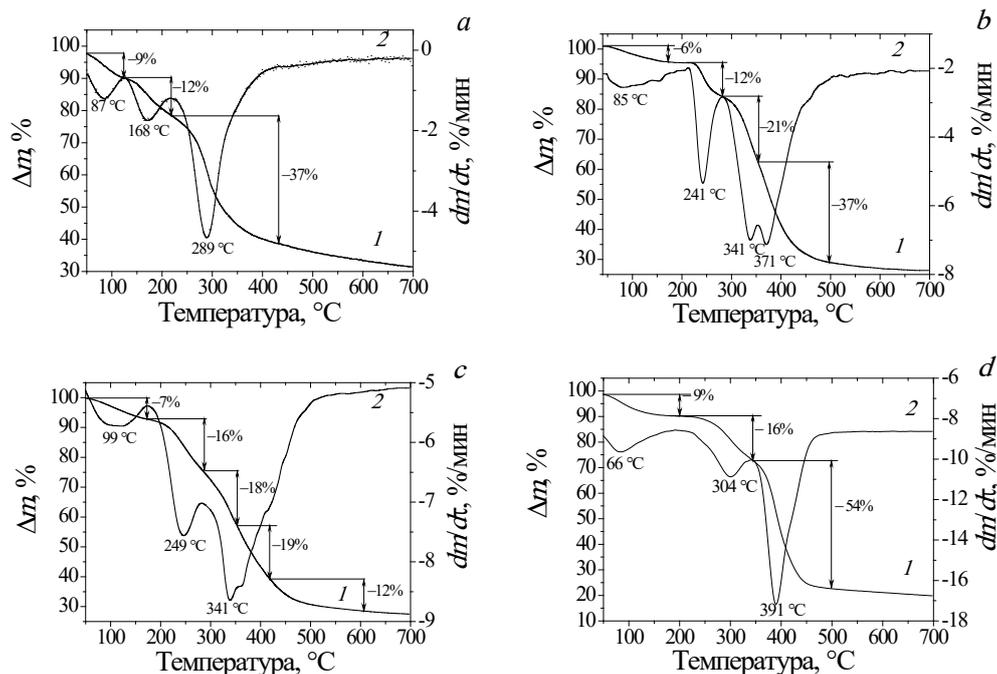


Рис 2. Кривые ТГ (1) и dTG (2) порошков индивидуальных полимеров ХТЗ (а) и ПАА (b), их смеси (c), а также привитого сополимера ХТЗ с АА (d)

Fig. 2. Thermogravimetric (TG) (1) and differential thermogravimetric (dTG) (2) curves of individual chitosan (a) and polyacrylamide (b), their mixture (c), and acrylamide-grafted chitosan (d) powders

абсорбированной и гидратной воды. Следующее изменение массы на 12 % с максимумом на кривой dTG при 168 °C обусловлено, вероятно, разложением ацетатных групп уксусной кислоты, связанных с группами NH_3^+ ХТЗ [23]. Дальнейший процесс деградации макромолекул ХТЗ в основном обусловлен разрушением гликозидных связей (с максимальной скоростью потери массы образца при 289 °C) [22].

На рис. 2, b, который содержит кривые ТГ и dTG ПАА, на первой стадии термического разложения полимера наблюдается потеря 6 % массы, что обусловлено удалением абсорбированной и гидратной воды. Следующий максимум на кривой dTG при 241 °C связан с разложением амидных групп (происходит выделение аммиака) [24], а при 280–460 °C наблюдается деструкция цепи ПАА [24]. На кривых ТГ и dTG смеси ХТЗ и ПАА (рис. 2, c) максимальная скорость потери абсорбированной и гидратной воды наблюдается при более высокой температуре (при 99 °C), чем для индивидуальных ХТЗ и ПАА, что может быть обусловлено усилением взаимодействий между макромолекулами ХТЗ и ПАА вследствие образования водородных связей.

На кривых ТГ и dTG (рис. 2, d) сшитого привитого сополимера ХТЗ с АА наблюдаются три области потери массы: 30–220 °C – удаление воды; 220–350 °C (с максимумом при 304 °C) – разрушение амидных групп привитого ПАА, а также вероятно разложение ацетилированных и деацетилированных аминогрупп ХТЗ [20, 21]; в интервале 350–450 °C (максимум на кривой dTG – 391 °C) – деструкция сшитых привитых цепей сополимера. Объединение цепей ПАА и ХТЗ в общую полимерную сеть в результате прививки и сшивания приводит к смещению максимума температуры деструкции сополимера в область более высоких температур по сравнению с индивидуальным ПАА.

На рис. 3 представлены дифрактограммы порошков индивидуальных веществ: порошка уксуснокислого ХТЗ (кривая 1), ПАА (кривая 2), порошка смеси ХТЗ с ПАА, полученного испарением растворителя из водно-уксуснокислого раствора, в котором концентрация ХТЗ составляла 1 мас.%, а ПАА – 4 мас.% (кривая 3), а также порошка привитого сополимера СП-1 ХТЗ с АА (кривая 4). Дифрактограмма ХТЗ, полученного из водно-уксуснокислого раствора (рис. 3, кривая 1), соответствует рентгеновским дифрактограммам уксуснокислого ХТЗ, описанным в лите-

ратуре [23, 25, 26], и отличается небольшим количеством широких рефлексов, что характерно для малоупорядоченной структуры полимера с небольшой степенью кристалличности. На дифрактограмме смеси ХТЗ с ПАА (рис. 3, кривая 3) рефлекс 2θ при $\approx 23^\circ$ выражен более явно, чем на рентгеновской дифрактограмме привитого сополимера (рис. 3, кривая 4), что может быть связано с неравномерным распределением ХТЗ в объеме образца и, как следствие, его кристаллизацией в областях, где концентрация полисахарида достаточно высока. Прививка ПАА к цепям ХТЗ, а также сшивание цепей ХТЗ и привитых полиакрилатных цепей приводит к отсутствию возможности их упорядочения с образованием кристаллитов, что отражается на дифрактограмме привитого сополимера (рис. 3, кривая 4) в виде уширения аморфного гало.

С помощью метода осцилляционной реометрии определена зависимость свойств гидрогелей, полученных облучением смеси ХТЗ с АА, от условий их синтеза. Обнаружено, что при увеличении содержания АА (рис. 4), уменьшении концентрации ХТЗ, а также при увеличении поглощенной дозы происходит возрастание комплексной вязкости гелей.

При уменьшении содержания АА, увеличении молекулярной массы ХТЗ и его концентрации, а также при уменьшении поглощенной дозы происходит увеличение степени набухания гидрогелей (табл. 4). Полученные данные по сорбционным свойствам гидрогелей по отношению к дистиллированной воде хорошо согласуются с их реологическими свойствами. Возрастание степени набухания гидрогелей на основе привитого сополимера ХТЗ с АА с увеличением содержания ХТЗ можно объяснить наличием в цепи полисахарида большого количества гидрофильных гидроксильных и аминогрупп, которые увеличивают сродство к молекулам воды привитого сополимера [19, 20]. При увеличении молекулярной массы ХТЗ возрастает вязкость уксуснокислого раствора, в котором происходит прививка мономера, что снижает подвижность свободных радикалов и конверсию АА, а это в свою очередь приводит к уменьшению содержания привитого ПАА в сополимере и увеличению степени набухания гидрогеля. Снижение степени набухания с ростом величины поглощенной дозы обусловлено возрастанием плотности образующихся сшивок в связи с увеличением количества рекомбинирующих макрорадикалов.

На Фурье-ИК спектрах порошков гидрогелей на основе привитого сополимера ХТЗ с АА, гидролизованных при 80°C , происходит значительное увеличение интенсивности полос валентных симметричных и асимметричных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ карбоксилатных групп ПАА (рис. 5, а, кривые 2–6) по сравнению со спектром немодифицированного привитого сополимера (рис. 5, а, кривая 1). Это обусловлено появлением карбоксилатных групп в боковых привитых цепях в результате щелочного гидролиза. Аналогичные изменения происходят и в Фурье-ИК спектрах порошков гидрогелей на основе привитого сополимера ХТЗ с АА, гидролизованных при комнатной температуре (рис. 5, б). Однако интенсивность полос поглощения, характеризующих колебания связей $\text{C}=\text{O}$ карбоксилатных групп ПАА, в данном случае значительно ниже, что свидетельствует о достижении меньшей степени гидролиза при его проведении для равновесно набухших гидрогелей при комнатной температуре.

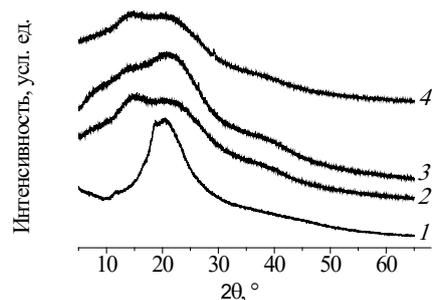


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы порошков ХТЗ, полученного из водно-уксуснокислого раствора (1), ПАА (2), смеси ПАА и ХТЗ (3), привитого сополимера ХТЗ с АА (4)

Fig. 3. X-ray diffractograms of individual chitosan (1) and polyacrylamide (2), their mixture (3), and acrylamide-grafted chitosan (4) powders

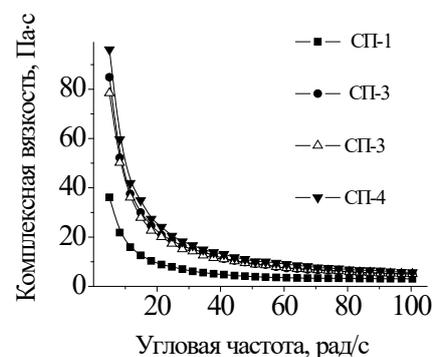


Рис. 4. Зависимость комплексной вязкости от угловой частоты гибридных гидрогелей на основе привитого сополимера ХТЗ с АА

Fig. 4. Complex viscosity as a function of angular frequency for hybrid hydrogels based on acrylamide-grafted chitosan

Таблица 4. Степень набухания гидрогелей на основе привитого сополимера ХТЗ с АА

Table 4. Swelling degree of the hydrogels based on acrylamide-grafted chitosan

Наименование образца	Состав компонентов водно-уксуснокислого раствора, %	Поглощенная доза, кГр	Степень набухания, г/г
СП-1	1,0 ХТЗ*, 5 АА	30	52,8 ± 1,4
СП-2	1,0 ХТЗ*, 10 АА	30	29,3 ± 0,6
СП-3	1,0 ХТЗ*, 20 АА	30	14,5 ± 0,2
СП-4	1,0 ХТЗ*, 30 АА	30	10,4 ± 0,2
СП-5	0,5 ХТЗ*, 20 АА	30	14,2 ± 0,4
СП-6	2,0 ХТЗ*, 20 АА	30	19,1 ± 0,3
СП-7	1,5 ХТЗ*, 20 АА	30	15,3 ± 0,4
СП-8	1,0 ХТЗ**, 20 АА	30	13,4 ± 0,4
СП-9	1,0 ХТЗ*, 20 АА	40	12,1 ± 0,2

Примечание. * – $MM_{ХТЗ} = 250$ кДа, ** – $MM_{ХТЗ} = 50$ кДа.

Степень набухания в дистиллированной воде гидрогелей, полученных посредством гидролиза привитых сополимеров ХТЗ с АА в 1 н NaOH при 80 °С, возрастает в 20 раз по сравнению с немодифицированными образцами, что обусловлено появлением заряженных карбоксилатных групп в привитых цепях ПАА. Степень набухания гидрогелей увеличивается при возрастании продолжительности гидролиза и становится равной $370,0 \pm 9,3$ г/г при времени гидролиза 5 ч (рис. 6, а). Степень набухания в дистиллированной воде образцов гидрогелей, полученных гидролизом при комнатной температуре, возрастает при увеличении концентрации щелочи (рис. 6, б) и в 7–13 раз больше по сравнению с немодифицированными образцами.

При изучении влияния pH на водопоглощающую способность гидрогелей на основе привитых сополимеров ХТЗ с АА определено, что образцы СП-1, СП-2 с относительно высоким содержанием ХТЗ имеют максимальную степень набухания при pH 2–3 (рис. 7, а, кривая 1), что обусловлено наличием в цепи ХТЗ аминогрупп, склонных к протонированию в кислой среде. Вместе с тем сополимеры с высоким содержанием привитого ПАА (СП-3, СП-4, СП-5), в цепях которых преобладают неионогенные амидные группы, проявляют низкую pH-чувствительность (рис. 7, а, кривые 3–5). Степень набухания гидрогелей на основе привитых сополимеров ХТЗ с АА в растворе сульфата Cu(II) снижается (рис. 7, б), что прежде всего обусловлено увеличением ионной силы раствора. Кроме того, при pH > 3,5 происходит уменьшение гидрофильных свойств сополимера вследствие взаимодействия ионов металла с аминогруппами ХТЗ [27, 28].

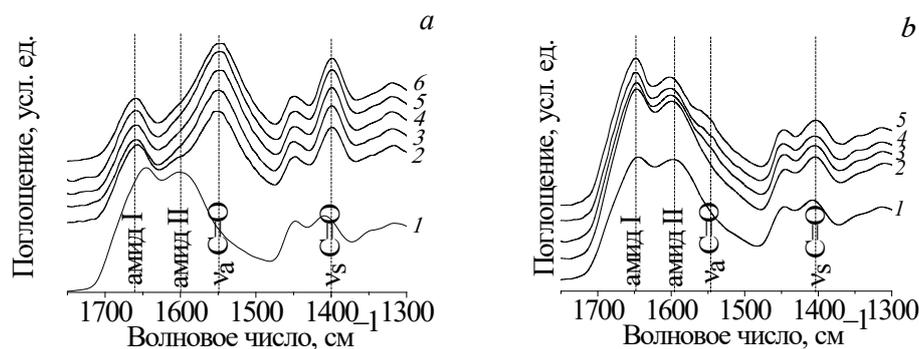


Рис. 5. Фрагменты Фурье-ИК спектров порошков гидрогелей на основе привитого сополимера ХТЗ с АА в диапазоне волновых чисел 1750–1300 см^{-1} : а – 1 – СП-6; 2–6 – гидролизованный СП-6. T гидролиза = 80 °С.

C_{NaOH} – 1 моль/л. Продолжительность гидролиза, ч: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; б – 1 – СП-5;

2–5 – гидролизованный СП-5. T гидролиза = 23 ± 1 °С. C_{NaOH} , ммоль/л: 2 – 2,0; 3 – 6,0; 4 – 11,0; 5 – 15,0

Fig. 5. Fragments of FTIR spectra of powders of hydrogels based on a acrylamide-grafted chitosan in the wavenumber range of 1750–1300 cm^{-1} : а – 1 – CP-6; 2–6 – hydrolyzed CP-6. T hydrolysis = 80 °С. C_{NaOH} – 1 mol/l. Hydrolysis duration, h:

2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; б – 1 – CP-5; 2–5 – hydrolyzed CP-5. T hydrolysis = 23 ± 1 °С. C_{NaOH} , mmol/l:

2 – 2.0; 3 – 6.0; 4 – 11.0; 5 – 15.0

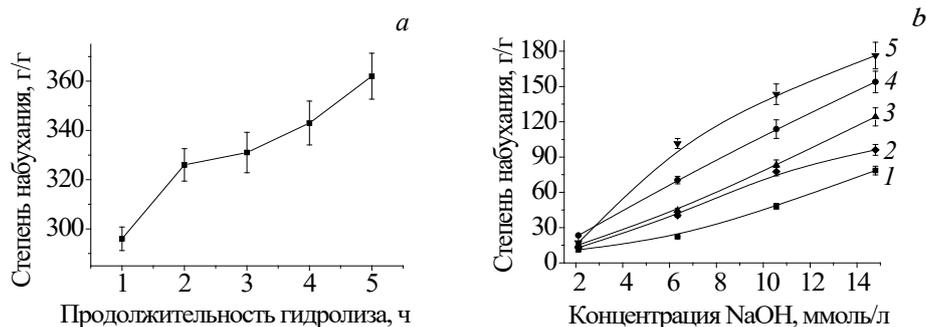


Рис. 6. Зависимость степени набухания в дистиллированной воде гидрогелей на основе привитых сополимеров ХТЗ с АА, модифицированных методом щелочного гидролиза, от продолжительности гидролиза (*a* – образец ГГ на основе СП-6), а также от концентрации щелочи при гидролизе (*b* – 1 – СП-4; 2 – СП-9; 3 – СП-6; 4 – СП-5; 5 – СП-8)

Fig. 6. Swelling degree in distilled water of hydrogels based on acrylamide-grafted chitosan modified by alkaline hydrolysis as a function of the hydrolysis time (*a*), and alkali concentration at hydrolysis (*b*):
a – HG sample based on CP-6, *b* – 1 – CP-4; 2 – CP-9; 3 – CP-6; 4 – CP-5; 5 – CP-8)

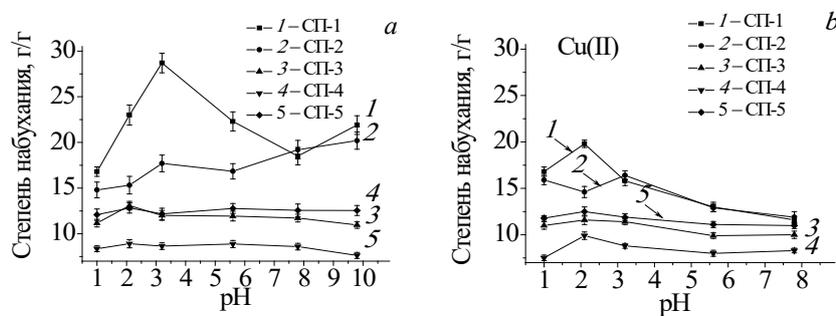


Рис. 7. Зависимость степени набухания гидрогелей на основе привитых сополимеров ХТЗ с АА от рН водных растворов: *a* – $C = (\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль/л; *b* – $C = (\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль/л, $C = (\text{CuSO}_4) = 0,01$ моль/л

Fig. 7. Swelling degree of hydrogels based on acrylamide-grafted chitosan as a function of pH of aqueous solutions:
a – $C (\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.01 \text{ mol/l}$; *b* – $C (\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.01 \text{ mol/l}$, $C (\text{CuSO}_4) = 0.01 \text{ mol/l}$

Гидрогель на основе привитого сополимера ХТЗ с АА (СП-1), полученного гамма-облучением уксуснокислого водного раствора ХТЗ (1,0 мас.%) с добавкой АА (5,0 мас.%), показал достаточно низкую сорбционную способность по отношению к ионам $\text{Cu}(\text{II})$ (рис. 8, *a*, кривая 3). Количество абсорбируемой меди увеличивается с ростом щелочности среды и достигает значения $12,8 \pm 0,2$ мг/г при рН 8. Вероятно, сорбция ионов $\text{Cu}(\text{II})$ гибридным гидрогелем происходит за счет взаимодействия ионов металла с аминогруппами цепи ХТЗ, сопровождающегося образованием устойчивых координационных связей при рН выше 3,5 [28].

Степень набухания в 0,01 М растворе Na_2SO_4 гидрогеля на основе привитого сополимера СП-6, модифицированного с помощью щелочного гидролиза, является пренебрежимо малой при рН 1–2, возрастает с ростом щелочности среды и достигает максимума при рН около 8 (рис. 8, *b*, кривая 1), что обусловлено преобладанием отрицательно заряженных карбоксилатных групп в привитых полиакрилатных цепях. Сорбция ионов $\text{Cu}(\text{II})$ гидрогелем на основе гидролизованного СП-6 равна нулю при рН 1,0; составляет $76,5 \pm 0,6$ мг/г при рН 2,1; $119,0 \pm 3,6$ г/г при рН 3,2, а при рН 5,6 и 7,8 эквивалентна $103,3 \pm 3,6$ и $102,6 \pm 1,4$ мг/г соответственно (рис. 8, *b*, кривая 3). При переходе от набухания в 0,01 М растворе Na_2SO_4 к набуханию в медьсодержащем растворе (рис. 8, *b*, кривая 2) наблюдается резкое снижение степени набухания (от 1,5 до 12,5 раза в зависимости от рН). Степень этого снижения невелика в кислой среде и увеличивается с повышением рН раствора, как и сорбционная способность гидролизованного гидрогеля по отношению к ионам $\text{Cu}(\text{II})$.

Анализ Фурье-ИК спектров порошков гидролизованного гидрогеля на основе привитого сополимера (СП-6) после сорбции им ионов $\text{Cu}(\text{II})$ из 0,01 М растворов CuSO_4 при различных рН

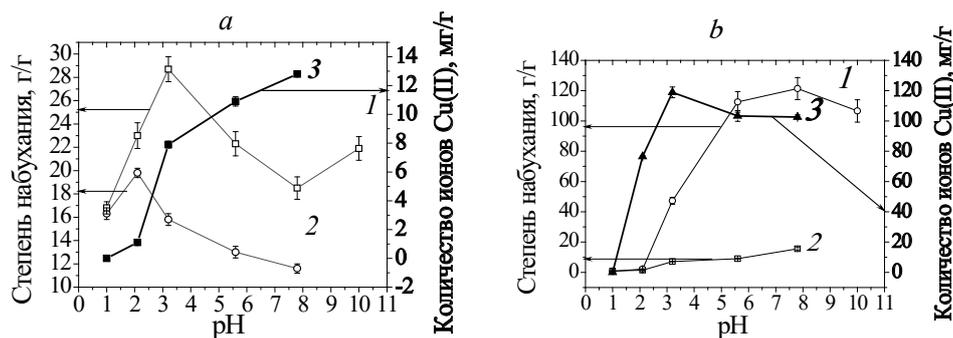


Рис. 8. Зависимость от pH степени набухания и количества ионов Cu(II), поглощаемых из 0,01 М раствора CuSO_4 гидрогелями на основе привитых сополимеров ХТЗ с АА. Степень набухания: 1 – в 0,01 М Na_2SO_4 , 2 – в 0,01 М Na_2SO_4 и 0,01 М CuSO_4 , 3 – сорбция ионов Cu(II) из 0,01 М раствора CuSO_4 , приготовленного на основе 0,01 М Na_2SO_4 ; а – гидрогель на основе СП-1 (1 % ХТЗ, 5 % АА); б – гидролизованный гидрогель на основе СП-6 (2 % ХТЗ, 20 % АА). T гидролиза = 80 °С, время гидролиза – 1 ч

Fig. 8. Swelling degree of hydrogels based on acrylamide-grafted chitosan and the amount of Cu(II) ions absorbed from 0,01 M CuSO_4 solution by hydrogels based on acrylamide-grafted chitosan as a function of pH. Swelling degree: 1 – in 0.01 M Na_2SO_4 , 2 – in 0.01 M Na_2SO_4 and 0.01 M CuSO_4 , 3 – sorption of Cu(II) ions from 0.01 M CuSO_4 solution prepared using 0.01 M Na_2SO_4 ; a – hydrogel based on CP-1 (1 % chitosan, 5 % acrylamide); b – hydrolyzed hydrogel based on CP-6 (2 % chitosan, 20 % acrylamide). T hydrolysis = 80 °C, hydrolysis time – 1 h

показал, что наблюдаются изменения в области валентных симметричных и асимметричных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ карбоксилатных групп сополимера (рис. 9, кривые 3–7) по сравнению со спектром сополимера до сорбции (рис. 9, кривая 2). При pH 1 (рис. 9, кривая 3) в спектре гидрогеля присутствует полоса $\approx 1700 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным асимметричным колебаниям карбонила протонированных карбоксильных групп, появление которых в цепи сополимера и приводит к снижению степени набухания гидрогеля, а также уменьшению сорбции ионов Cu(II). Значительное уширение полосы поглощения валентных асимметричных колебаний карбоксилатных групп сополимера при pH 2,1–7,8 (рис. 9, кривые 4–7) свидетельствует об образовании координационных связей ионов Cu(II) с карбоксилатными группами [29, 30]. Однако поскольку в этой же области спектра расположена полоса поглощения деформационных колебаний аминогрупп ХТЗ (1539 см^{-1}), нельзя исключать их участия в образовании координационных связей и сорбции ионов Cu(II), особенно при pH выше 3,5 [28].

Заключение. Установлено, что при воздействии гамма-излучения (доза 30 и 40 кГр) на водно-уксуснокислые растворы хитозана с молекулярной массой 250 и 50 кДа в диапазоне концентраций от 0,5 до 2,0 мас.% с добавками акриламида при концентрациях от 5 до 30 мас.% происходит прививка акриламида к цепям хитозана и сшивание макромолекул, приводящее к формированию гибридных гидрогелей. Центрами прививки макромолекул хитозана для растущих цепей полиакриламида являются как гидроксильные, так и аминогруппы полисахарида. Конверсия мономера снижается при увеличении содержания хитозана в исходной смеси полисахарида с добавками акриламида. Степень набухания гидрогелей на основе привитого сополимера возрастает

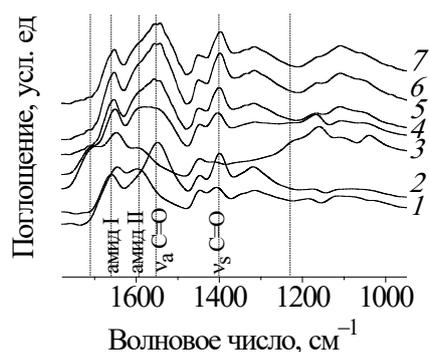


Рис. 9. Фрагменты Фурье-ИК спектров в диапазоне волновых чисел $1780\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ порошков гидрогеля на основе привитого сополимера ХТЗ с АА после сорбции ионов Cu(II) из 0,01 М растворов CuSO_4 : 1 – гидрогель на основе СП-6 (2 % ХТЗ, 20 % АА); 2 – гидролизованный гидрогель на основе СП-6; гидролизованный гидрогель на основе СП-6 при pH: 3 – 1,0; 4 – 2,1; 5 – 3,2; 6 – 5,6; 7 – 7,8

Fig. 9. Fragments of FTIR spectra of powders of hydrogels based on acrylamide-grafted chitosan after the sorption of Cu(II) ions from 0,01 M CuSO_4 solutions in the wavenumber range of $1780\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$: 1 – hydrogel based on CP-6 (2 % chitosan, 20 % acrylamide); 2 – hydrolyzed hydrogel based on CP-6; hydrolyzed hydrogel based on CP-6 at pH: 3 – 1.0; 4 – 2.1; 5 – 3.2; 6 – 5.6; 7 – 7.8

при уменьшении содержания акриламида по отношению к хитозану, при увеличении молекулярной массы и концентрации хитозана, а также при снижении дозы облучения.

Щелочной гидролиз гидрогелей на основе привитого сополимера хитозана с акриламидом приводит к увеличению степени набухания в 7–13 раз при проведении гидролиза равновесно набухших гидрогелей при температуре 23 ± 1 °С и концентрации щелочи 2–15 ммоль/л, а также в 20 раз при проведении гидролиза порошков гидрогелей в 1 н растворе щелочи при 80 °С, что в обоих случаях обусловлено появлением карбоксилатных групп в привитых цепях полиакриламида. Гидрогели на основе привитого сополимера с более высоким содержанием хитозана имеют максимальную степень набухания при рН 2–3, а для гидрогелей на основе привитого сополимера с высоким содержанием полиакриламида наблюдается низкая рН-чувствительность. Степень набухания гидрогелей на основе привитых сополимеров, модифицированных щелочным гидролизом, является пренебрежимо малой при рН 1–2, увеличивается с ростом щелочности среды и имеет максимум при рН около 8.

Сорбция ионов Cu(II) гидролизированным сшитым привитым сополимером хитозана с акриламидом, в котором массовое содержание полисахарида к привитому полиакрилату составляет 1 : 9, при рН 1; 2,2; 3,6; 5,6 и 7,8 равна соответственно 0; $76,5 \pm 0,6$; $119,0 \pm 3,6$; $103,3 \pm 3,6$; $102,6 \pm 1,4$ мг/г. В сорбции принимают участие преимущественно карбоксилатные группы полиакрилатных цепей, но не исключено взаимодействие ионов Cu(II) с аминогруппами привитого сополимера.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X22УЗБ-025) «Новые методы получения гибридных полимерных суперабсорбентов на основе полисахаридов и полиакрилатов».

Acknowledgements. The research was supported financially by the BRFFR (grant no. X22УЗБ-025) «New methods for the preparation of hybrid polymer superabsorbents based on polysaccharides and polyacrylates».

Список использованных источников

1. Ahmed, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review / E. M. Ahmed // J. Adv. Res. – 2015. – Vol. 6, № 2. – P. 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
2. Zohuriaan-Mehr, M. J. Superabsorbent Polymer Materials: A Review / M. J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri // Iran. Polym. J. – 2008. – Vol. 17, № 6. – P. 451–477.
3. Recent Trends in Advanced Polymer Materials in Agriculture Related Applications (Review) / A. Sikder [et al.] // ACS Appl. Polym. Mater. – 2021. – Vol. 3, № 3. – P. 1203–1217. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00982>
4. Elshafie, H. S. Applications of Absorbent Polymers for Sustainable Plant Protection and Crop Yield (Review) / H. S. Elshafie, I. Camele // Sustainability. – 2021. – Vol. 13, № 6. – P. 3253. <https://doi.org/10.3390/su13063253>
5. Polysaccharide based superabsorbent hydrogels and their methods of synthesis: A review / M. A. Qureshi [et al.] // Carbohydr. Polym. Technol. Applications. – 2020. – Vol. 1. – P. 100014. <https://doi.org/10.3390/su13063253>
6. Raju, M. P. Design and synthesis of superabsorbent polymers / M. P. Raju, K. M. Raju // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – Vol. 80, № 14. – P. 2635–2639. <https://doi.org/10.1002/app.1376>
7. Advances in chitosan-based superabsorbent hydrogels / B. Cheng [et al.] // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7, № 67. – P. 42036–42046. <https://doi.org/10.1039/c7ra07104c>
8. Khairkar, S. R. Adsorption Studies for the Removal Heavy Metal by Chitosan-G-Poly (Acrylicacid-Co-Acrylamide) Composite / S. R. Khairkar, A. R. Raut // Sci. J. Anal. Chem. – 2014. – Vol. 2, № 6. – P. 67–70. <https://doi.org/10.11648/j.sjac.20140206.12>
9. Инструментальные методы определения степени деацетилирования хитина / Ю. А. Кучина [и др.] // Вестн. МГТУ. Тр. Мурман. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 1. – С. 107–113.
10. Siyam, T. Development of acrylamide polymers for the treatment of waste water / T. Siyam // Designed Monomers and Polymers. – 2001. – Vol. 4, № 2. – P. 107–168. <http://doi.org/10.1163/156855500300203377>
11. Murugan, R. FTIR and polarized raman spectra of acrylamide and polyacrylamide / R. Murugan, S. Mohan, A. Bigotto // J. Kor. Phys. Soc. – 1998. – Vol. 32, № 4. – P. 505–512.
12. Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels / A. S. G. Magalhaes [et al.] // Quim. Nova. – 2012. – Vol. 35, № 7. – P. 1464–1467. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700030>
13. Влияние концентрации едкого натра на химический состав гидролизата нитрона Д / Л. П. Круль [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1999. – № 4. – С. 95–97.
14. Купцов, А. Х. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: справочник / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: ФИЗМАТЛИТ. 2001. – 656 с.
15. Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation / C. Peniche [et al.] // Biomaterials. – 1999. – Vol. 20, № 20. – P. 1869–1878. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(99\)00048-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(99)00048-4)

16. In vitro enzymatic digestibility of glutaraldehyde-crosslinked chitosan nanoparticles in lysozyme solution and their applicability in pulmonary drug delivery / N. Islam [et al.] // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, № 7. – P. 1271–1288. <https://doi.org/10.3390/molecules24071271>
17. Nanda, R. Preparation and characterization of chitosan–polylactide composites blended with Cloisite 30B for control release of the anticancer drug paclitaxel / R. Nanda, A. Sasmal, P. L. Nayak // *Carbohydr. Polym.* – 2011. – Vol. 83, № 2. – P. 988–994. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2010.09.009>
18. A novel pH-sensitive hydrogel composed of N, O-carboxymethyl chitosan and alginate cross-linked by genipin for protein drug delivery / S.-Ch. Chen [et al.] // *J. Controlled Release*. – 2004. – Vol. 96, № 2. – P. 285–300. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.02.002>
19. Synthesis of Poly(Acrylamide-Graft-Chitosan) Hydrogel: Optimization of The Grafting Parameters and Swelling Studies / G. I. Ahmed [et al.] // *Am. J. Polym. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 5, № 2. – P. 55–62. <https://doi.org/10.11648/j.ajpst.20190502.13>
20. Preparation of poly(chitosan-acrylamide) flocculant using gamma radiation for adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions / A. S. Saleh [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2017. – Vol. 134. – P. 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.01.019>
21. Study on chemical, UV and gamma radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto chitosan / M. H. Casimiro [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2005. – Vol. 72, № 6. – P. 731–735. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.04.029>
22. Thermal Analysis of Chitosan Based Networks / C. G. T. Neto [et al.] // *Carbohydr. Polym.* – 2005. – Vol. 62, № 2. – P. 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.02.022>
23. Structure and properties of chitosan films: Effect of the type of solvent acid / C. Qiao [et al.] // *LWT. Food Sci. Technol.* – 2021. – Vol. 135. – 109984 (6 p.). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109984>
24. Leung, W. M. Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate) / W. M. Leung, D. E. Axelson, J. D. Van Dyke // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 1987. – Vol. 25, № 7. – P. 1825–1846. <https://doi.org/10.1002/pola.1987.080250711>
25. Структура и транспортные свойства хитозановых пленок, модифицированных термообработкой / Е. П. Агеев [и др.] // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. – 2004. – Т. 46, № 12. – С. 2035–2041.
26. Kobaisi, M. A. Origin and Influence of Water-Induced Chain Relaxation Phenomena in Chitosan Biopolymers / M. A. Kobaisi, P. Murugaraj, D. E. Mainwaring // *Journal of Polymer Science Part B: Polym. Phys.* – 2012. – Vol. 50, № 6. – P. 403–414. <https://doi.org/10.1002/polb.23023>
27. Radiation grafting of acrylamide and maleic acid on chitosan and effective application for removal of Co(II) from aqueous solutions / A. S. Saleh [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.* – 2018. – Vol. 144. – P. 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.11.018>
28. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers / M. Rhazi [et al.] // *Polym. J.* – 2002. – Vol. 43, № 4. – P. 1267–1276. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00685-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00685-1)
29. Pomogailo, A. D. Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites / A. D. Pomogailo, G. I. Dzhardimalieva, V. N. Kestelman. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – 305 p. – (Springer series in materials science). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-10574-6>
30. Определение качественного состава макромолекулярных комплексов ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия / Е. К. Фомина [и др.] // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия*. – 2017. – № 2. – С. 94–109.

References

1. Ahmed E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
2. Zohuriaan-Mehr M. J., Kabiri K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polymer Journal*, 2008, vol. 17, no. 6, pp. 451–477.
3. Sikder A., Pearce A. K., Parkinson S. J., Napier R., O'Reilly R. K. Recent Trends in Advanced Polymer Materials in Agriculture Related Applications (Review). *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, vol. 3, no. 3, pp. 1203–1217. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00982>
4. Elshafie H. S., Camele I. Applications of Absorbent Polymers for Sustainable Plant Protection and Crop Yield (Review). *Sustainability*, 2021, vol. 13, no. 6, 3253. <https://doi.org/10.3390/sul13063253>
5. Qureshi M. A., Nishat N., Jadoun S., Ansari M. Z. Polysaccharide based superabsorbent hydrogels and their methods of synthesis: A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2020. vol. 1, pp. 100014. <https://doi.org/10.3390/sul13063253>
6. Raju M. P., Raju K. M. Design and synthesis of superabsorbent polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 80, no. 14, pp. 2635–2639. <https://doi.org/10.1002/app.1376>
7. Cheng B., Pei B., Wang Z., Hu Q. Advances in chitosan-based superabsorbent hydrogels. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 67, pp. 42036–42046. <https://doi.org/10.1039/c7ra07104c>
8. Khairkar S. R., Raut A. R. Adsorption Studies for the Removal Heavy Metal by Chitosan-G-Poly (Acrylicacid-Co-Acrylamide) Composite. *Science Journal of Analytical Chemistry*, 2014, vol. 2, no. 6, pp. 67–70. <https://doi.org/10.11648/j.sjac.20140206.12>
9. Kuchina Y. A., Dolgopyatova N. V., Novikov V. Y., Sagaidachny V. A., Morozov N. N. Instrumental methods for the degree of deacetylation of chitin. *Vestnik MGTU. Trudy Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Vestnik of MSTU*, 2012, vol. 15, no. 1, pp. 107–113 (in Russian).

10. Siyam T. Development of acrylamide polymers for the treatment of waste water. *Designed Monomers and Polymers*, 2001, vol. 4, no. 2, pp. 107–168. <http://dx.doi.org/10.1163/156855500300203377>
11. Murugan R., Mohan S., Bigotto A. FTIR and polarized raman spectra of acrylamide and polyacrylamide. *Journal of the Korean Physical Society*, 1998, vol. 32, no. 4, pp. 505–512.
12. Magalhães A. S. G., Neto M. P. A., Bezerra M. N., Ricardo N. M. P. S., Feitosa J. P. A. Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Quim. Nova*, 2012, vol. 35, no. 7, pp. 1464–1467. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700030>
13. Krul' L. P., Yakimsova L. B., Nareiko E. I., Brazhnikov M. M., Matusevich Yu. I. Effect of sodium hydroxide concentration on the chemical composition of nitron D hydrolyzate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 1999, no. 4, pp. 95–97 (in Russian).
14. Kuptsov A. H., Zhizhin G. N. *Fourier spectra of Raman scattering and infra-red absorption of polymers. Handbook*. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2001. 656 p. (in Russian).
15. Peniche C., Arguelles-Monal W., Davidenko N., Sastre R., Gallardo A., San R. J. Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation. *Biomaterials*, 1999, vol. 20, no. 20, pp. 1869–1878. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(99\)00048-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(99)00048-4)
16. Islam N., Wang H., Maqbool F., Ferro V. In vitro enzymatic digestibility of glutaraldehyde-crosslinked chitosan nanoparticles in lysozyme solution and their applicability in pulmonary drug delivery. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 7, pp. 1271–1288. <https://doi.org/10.3390/molecules24071271>
17. Nanda R., Sasmal A., Nayak P. L. Preparation and characterization of chitosan–polylactide composites blended with Cloisite 30B for control release of the anticancer drug paclitaxel. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, no. 2, pp. 988–994. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2010.09.009>
18. Chen S.-Ch., Wu Y.-Ch., Mi F.-L., Lin Y.-H., Yu L.-C., Sung H.-W. A novel pH-sensitive hydrogel composed of N, O-carboxymethyl chitosan and alginate cross-linked by genipin for protein drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 2004, vol. 96, no. 2, pp. 285–300. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.02.002>
19. Ahmed G. I., Ahmed Z. S., Hamada A. E.-W., Mahmoud M. S. Synthesis of Poly(Acrylamide-Graft-Chitosan) Hydrogel: Optimization of The Grafting Parameters and Swelling Studies. *American Journal of Polymer Science and Technology*, 2019, vol. 5, no. 2, pp. 55–62. <https://doi.org/10.11648/j.ajpst.20190502.13>
20. Saleh A. S., Ibrahim A. G., Abdelhai F., Elsharm E. M., Metwally E., Siyam T. Preparation of poly(chitosan-acrylamide) flocculant using gamma radiation for adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, vol. 134, pp. 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.01.019>
21. Casimiro M. H., Botelho M. L., Leal J. P., Gil M. H. Study on chemical, UV and gamma radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto chitosan. *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, vol. 72, no. 6, pp. 731–735. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.04.029>
22. Neto C. G. T., Giacometti J. A., Job A. E., Ferreira F. C., Fonseca J. L. C., Pereira M. R. Thermal Analysis of Chitosan Based Networks. *Carbohydrate Polymers*, 2005, vol. 62, no. 2, pp. 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.02.022>
23. Qiao C., Ma X., Wang X., Liu L. Structure and properties of chitosan films: Effect of the type of solvent acid. *LWT – Food Science and Technology*, 2021, vol. 135, 109984 (6 p.). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109984>
24. Leung W. M., Axelson D. E., Van Dyke J. D. Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1987, vol. 25, no. 7, pp. 1825–1846. <https://doi.org/10.1002/pola.1987.080250711>
25. Ageev E. P., Vikhoreva G. A., Zotkin M. A., Matushkina N. N., Gerasimov V. I., Zezin S. B., Obolonkova E. S. Structure and transport behavior of heat-treated chitosan films. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. = Polymer science. Series A*, 2004, vol. 46, no. 12, pp. 2035–2041 (in Russian).
26. Kobaisi M. A., Murugaraj P., Mainwaring D. E. Origin and Influence of Water-Induced Chain Relaxation Phenomena in Chitosan Biopolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, vol. 50, no. 6, pp. 403–414. <https://doi.org/10.1002/polb.23023>
27. Saleh A. S., Ibrahim A. G., Elsharm E. M., Metwally E., Siyam T. Radiation grafting of acrylamide and maleic acid on chitosan and effective application for removal of Co(II) from aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, vol. 144, pp. 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.11.018>
28. Rhazi M., Desbrières J., Tolaimate A., Rinaudo M., Votterod P., Alaguic A. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. *Polymer*, 2002, vol. 43, no. 4, pp. 1267–1276. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00685-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00685-1)
29. Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I., Kestelman V. N. *Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites. Springer series in materials science*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2010. 305 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-10574-6>
30. Fomina E. K., Butovskaya G. V., Krul L. P., Grinyuk E. V., Yakimenko O. V. Qualitative composition determination of macromolecular complexes of Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) ions with copolymer of acrylamide and sodium acrylate. *Zhurnal belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya = Journal of the Belarusian State University. Chemistry*, 2017, no. 2, pp. 94–109 (in Russian).

Информация об авторах

Фомина Елена Константиновна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: famina@bsu.by

Гринюк Евгений Валерьевич – канд. хим. наук, доцент, директор. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grinyuk@tut.by

Климовцова Ираида Аркадьевна – ст. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Klimovtsova@bsu.by

Кудрявский Дмитрий Леонович – аспирант, мл. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Kudryavsky@bsu.by

Федоренко Александра Андреевна – аспирант, мл. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sashfedorenko@gmail.com

Иванчиков Ян Дмитриевич – химик, ООО «Адукар» (ул. Московская, 13, 220007, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yanmozel@gmail.com

Шиман Дмитрий Иванович – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shimand@bsu.by

Сальникова Ирина Аркадьевна – зав. сектором. Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси (220109, а/я 119, Минск, Республика Беларусь). E-mail: salirina@mail.ru

Якименко Олег Владиславович – ст. преподаватель. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yakimenkoo955@gmail.com

Information about the authors

Fomina Elena K. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: famina@bsu.by

Grinyuk Evgeni V. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Director. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grinyuk@tut.by

Klimovtsova Iraida A. – Senior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Klimovtsova@bsu.by

Kudryavsky Dmitry L. – Postgraduate Student, Junior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Kudryavsky@bsu.by

Fedorenko Alexandra A. – Graduate Student, Junior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sashfedorenko@gmail.com

Ivanchikov Yan D. – Chemist, Limited Liability Company «Adukar» (13, Moskovskaya Str., 220007, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanmozel@gmail.com

Shiman Dmitri I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shimand@bsu.by

Salnikova Irina A. – Head of the Research Section. The Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus (220109, lockbox 119, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: salirina@mail.ru

Yakimenko Oleg V. – Senior Lecturer. Chemistry Department, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yakimenkoo955@gmail.com