

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.64

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3676>

Синтез и свойства водных растворов графт-сополимеров хитозана и *N*-винилимидазола

А. В. Сорокин^{1,2}, М. Г. Холявка^{1,3}, М. С. Лавлинская^{2✉}

¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Проект Революции, 19, Воронеж 394036, Воронеж, Российская Федерация

³Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская, 33, Севастополь 299053, Российская Федерация

Аннотация

Целью настоящей работы является синтез графт-сополимеров хитозана с *N*-винилимидазолом различного состава и исследование свойств их водных растворов.

Графт-сополимеры хитозана и *N*-винилимидазола получены растворной полимеризацией в присутствии окислительно-восстановительного инициатора церий-аммоний нитрата. Синтезированные графт-сополимеры охарактеризованы ИК-спектроскопией для определения их составов, а привитые боковые цепи поли-*N*-винилимидазола – гель-проникающей хроматографией для определения их молекулярных масс и индекса полидисперсности. Установлено, что полученные продукты характеризуются высокими значениями выходов, эффективности прививки и низкими значениями индекса полидисперсности. Найдено, что при содержании звеньев *N*-винилимидазола выше 57 % масс. синтезированные графт-сополимеры являются водорастворимыми. Водные растворы полученных сополимеров охарактеризованы с помощью методов динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и лазерного доплеровского микроэлектрофореза. Исследование показало, что макромолекулы графт-сополимеров в водных растворах обладают стимулочувствительными свойствами по отношению к реакции среды, а при концентрации выше 10⁻² % масс характеризуются склонностью к самоассоциации, образуя агрегаты типа ядро-корона, геометрия которых в зависимости от молекулярных масс привитых цепей. Ассоциаты макромолекул в растворах характеризуются положительными значениями электрокинетического потенциала, значение которого также зависит от реакции среды. Таким образом, установлено, что инициатор церий-аммоний нитрат позволяет получать с высокими выходами графт-сополимеры хитозана и *N*-винилимидазола, проявляющие стимулочувствительные свойства в водных растворах и склонные к самоассоциации при концентрации выше 10⁻² % масс.

Ключевые слова: графт-сополимеры, водные растворы *полимеров*, стимулочувствительность, хитозан, *N*-винилимидазол

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-74-20053. Данные ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и лазерного доплеровского микроэлектрофореза получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

Для цитирования: Сорокин А. В., Холявка М. Г., Лавлинская М. С. Синтез и свойства водных растворов графт-сополимеров хитозана и *N*-винилимидазола. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 570–577. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3676>

For citation: Sorokin A. V., Kholiyavka M. G., Lavlinskaya M. S. Synthesis of chitosan and *N*-vinylimidazole graft-copolymers and the properties of their aqueous solutions. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 570–577. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3676>

✉ Лавлинская Мария Сергеевна, e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

© Сорокин А. В., Холявка М. Г., Лавлинская М. С., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время всю большее внимание исследователей приковано к полимерным материалам природного происхождения. Одним из наиболее востребованных является хитозан. Этот поли- β -гликозид представляет собой линейный сополимер *D*-глюкозамина и *N*-ацетил-*D*-глюкозамина, соединенных между собой 1,4- β -гликозидными связями [1]. Получают хитозан путем щелочного деацетилирования хитина – натурального полисахарида, являющегося основной панцирей ракообразных и насекомых, а также присутствующего в телах грибов [2]. Благодаря широко представленным возобновляемым источникам сырья для получения хитозана, последний является вторым по распространенности биополимером, обладающим рядом практически значимых свойств. Отдельно стоит отметить такие из них, как низкая токсичность, биосовместимость и собственная биологическая активность, позволяющие использовать хитозан в биомедицинских целях [1, 3]. Например, в литературе широко представлена информация об использовании макромолекул различной архитектуры на основе хитозана как носителя биологически активных веществ и лекарственных средств для пероральной [4] и трансдермальной доставки [5], в создании инновационных перевязочных и ранозаживляющих материалов [6–7], в тканевой инженерии [8–9] и др.

Как и многие материалы естественного происхождения хитозан имеет ряд особенностей, затрудняющих работу с ним. Свойства полимеров во многом определяются величиной их молекулярной массы (ММ), поэтому хитозан с ММ более 20 000 не растворим в воде, а при более высоких значениях указанного параметра характеризуются способностью к растворению в водных растворах одноосновных кислот за счет протонирования свободной аминогруппы глюкозаминных звеньев [1, 3]. Приведенные факторы могут ограничивать возможности использования хитозана. В связи с этим целесообразно проводить модификацию его макромолекул, расширяя рН-диапазон растворения полимера в водных средах.

Одной из наиболее доступных форм модификации полисахаридов является проведение графт-сополимеризации, не требующей создания жестких условий или использования дорогостоящих реагентов [10–11]. Варьируя частоту прививки боковых цепей у образующихся графт-сополимеров, можно изменять конформацию их полимерных макромолекул в водных растворах.

Таким образом становится возможным формирование жестких макромолекулярных «щеток» или мягких статистических клубков, а также изменять способность макромолекул образовывать конъюгаты с различными низко- и высокомолекулярными соединениями [12–13]. Кроме того, введение боковых цепей с функциональными заместителями также увеличивает способность графт-сополимеров к взаимодействию с различными веществами [14–15].

Перспективным сомономером для получения графт-сополимеров хитозана является *N*-винилимидазол. Содержащийся в его составе азольный цикл характеризуется высокой комплексообразующей способностью, обусловленной способностью к кислотно-основным и стехиометрическим взаимодействиям, а также образованию водородных связей [16]. Более того, его гомополимер – поли-*N*-винилимидазол – является водорастворимым в широком диапазоне концентраций и обладает собственной физиологической активностью: способен выступать в качестве катализатора, а также, как и хитозан, обладает антибактериальной активностью [17–19]. Сочетание этих свойств позволяет предположить, что графт-сополимеры хитозана и *N*-винилимидазола будут являться перспективными материалами для, например, биомедицинского применения.

В связи с выше сказанным, цель настоящей работы – синтез графт-сополимеров хитозана с *N*-винилимидазолом различного состава и исследование свойств их водных растворов.

2. Экспериментальная часть

В работе использован хитозан (ХТЗ) с молекулярной массой $600 \cdot 10^3$ и степенью деацетилирования 0.85; товарный мономер *N*-винилимидазол (ВИ), все Sigma Aldrich, Германия. Полимер использовали без дополнительной очистки, мономер дистиллировали в вакууме непосредственно перед использованием ($T_{\text{кип}} = 78\text{--}79$ °C/11 мм. рт. ст.; $n_D^{20} = 1.5338$). В качестве инициатора радикального процесса использовали церий-аммоний нитрат (Acros Organics, США) без дополнительной очистки.

Графт-сополимеры получали растворной полимеризацией в условиях окислительно-восстановительного иницирования. Навеску хитозана массой 0.5 г помещали в 100 мл 2 %-ного раствора уксусной кислоты и выдерживали при комнатной температуре до полного растворения полисахарида. Затем в смесь вносили рас-

считанное количество мономера и инициатора (табл. 1) и оставляли при температуре 25 ± 2 °С в течение 8 часов. Образовавшийся графт-сополимер выделяли путем осаждения в ацетон, после чего растворяли в воде, отфильтровывали, фильтрат подвергали диализу против дистиллированной воды через целлофановую мембрану с размером пор 12 кДа в течение 7 суток, после чего сушили лиофильно до постоянной массы. Выход продуктов составлял 52–76 %.

Таблица 1. Условия синтеза графт-сополимеров

№ п/п	ХТЗ, г	2 %-ная CH_3COOH , мл	ВИ, мл	ЦАН, г	Выход, %
1	0.5	100	0.1	0.06	52
2	0.5	100	0.5	0.10	61
3	0.5	100	1.0	0.15	69
4	0.5	100	1.5	0.20	76

Молекулярные массы боковых привитых цепей и индекс полидисперсности (PDI) определяли методом гель-проникающей хроматографии согласно методике, представленной в [14].

Эффективность прививки (ЭП) рассчитывали по следующей формуле [14]:

$$\text{ЭП} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100,$$

где m_1 и m_2 – массы исходного хитозана и очищенного высушенного графт-сополимера, г, соответственно.

Составы полученных сополимеров определяли методом ИК спектроскопии. Спектры регистрировались на приборе Bruker Vertex 70 (Bruker Optics, Германия) с Фурье-преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне частот $500 - 4000$ см^{-1} . Состав рассчитывался из соотношения площадей полос поглощения при 1591 и 1420 см^{-1} , относящихся к колебаниям первичной аминогруппы хитозана и связи $-\text{C}=\text{N}-$ азольного цикла, соответственно.

Свойства водных растворов синтезированных графт-сополимеров с различной концентрацией последних исследовали методом динамического светорассеяния с помощью прибора Malvern ZetaSizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания), оборудованном He-Ne лазером мощностью 25 мВт и длиной волны $\lambda = 632.8$ нм. Съемка осуществлялась под углом 90° при 25 °С в кюветах, оснащенных золотым электродом, время цикла измерения составляло 120 секунд, число циклов находилось в ин-

тервале 3–6 раз и определялось в автоматическом режиме.

Форму частиц графт-сополимеров в водных растворах определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе Libra 120 (Carl Zeiss, Германия). Перед проведением съемки раствор полимера по каплям наносили на медную пластину, покрытую формваром, высушивали в токе воздуха.

3. Результаты и их обсуждение

Графт-сополимеры хитозана с различным содержанием *N*-винилимидазола получены растворной радикальной полимеризацией в условиях окислительно-восстановительного иницирования с использованием церий-аммоний нитрата. Хорошо известно, что в зависимости от условий синтеза возможно получать сополимеры полисахаридов с различной архитектурой. Важнейшими факторами, оказывающими влияние на структуру образующихся макромолекул, выступают температура и природа инициатора. В термических условиях выше 50 °С и присутствии «жестких» инициаторов, характеризующихся высокими значениями окислительно-восстановительных потенциалов, преимущественно протекают реакции формирования блок-сополимеров полигликозидов или гомополимеров используемых сомономеров [10]. Поэтому для получения архитектуры графт-сополимера синтез проводился при комнатной температуре в присутствии церий-аммоний нитрата, потенциал перехода которого $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ ниже, чем у часто используемых персульфатов или перманганатов.

Механизм реакции образования графт-сополимера можно представить следующим образом (Схема 1): ион церия (IV) взаимодействует с амино- или гидроксильными группами хитозана, образуя комплексное соединение. В результате этого происходит отщепление атома водорода от заместителя пиранозного цикла, образование радикалов на атомах кислорода или азота и восстановление церия до состояния Се (III). Образовавшийся на полигликозидной цепи радикал взаимодействует с мономером, образуя новый макрорадикал, последующие аналогичные взаимодействия приводят к росту цепи. Обрыв цепи возможен за счет рекомбинации с другим активным центром или путем реакций передачи на сторонние компоненты [15].

Структуру образовавшихся продуктов подтверждали с помощью ИК спектроскопии (рис. 1). В ИК спектре хитозана присутствуют сле-

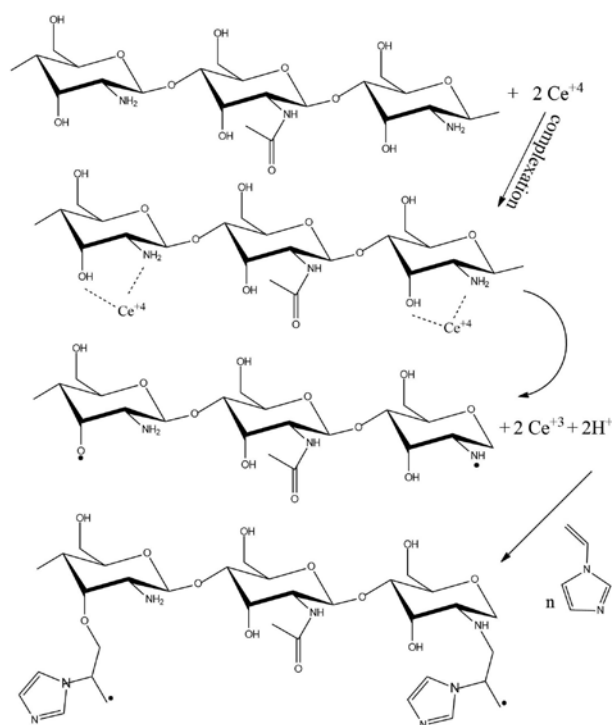


Схема 1. Возможный механизм образования графт-сополимера

дующие характеристические полосы поглощения: 1024–1150 cm^{-1} , относящиеся к скелетным колебаниям пиранозного цикла и фрагмента С-О-С, ряд полос при 1262, 1320, 1375 и 2870 cm^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям метильных и метиленовых групп циклического фрагмента полисахарида, при 1647 cm^{-1} – валентные колебания группы С=О остатков *N*-ацетил-*D*-глюкозамина, при 1591 cm^{-1} колебания первичной аминогруппы; и широкая полоса поглощения при 3357 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям ОН-групп молекул воды, ассоциированных с макромолекулами полимера [20]. В ИК спектре графт-сополимера присутствуют указанные выше полосы, и кроме того, появляются новые при 2914 cm^{-1} , отвечающие колебаниям азольного цикла и полоса при 1420 cm^{-1} , соответствующая колебаниям -C=N- связи бокового заместителя привитой цепи поли-*N*-винилимидазола.

Таблица 2. Характеристика синтезированных графт-сополимеров

№ п/п	Содержание ПВИ, % масс	ЭП, %	Привитые цепи ПВИ			Растворимость в воде	D_h^1 , нм	ζ^1 , мВ	c^* , % масс
			M_w	M_n	PDI				
1	17	68	7 269	5 679	1.28	–	–	–	
2	42	56	16 835	12 754	1.32	–	–	–	
3	57	49	19 907	15 432	1.29	+	139	17.3	
4	74	42	22 064	16 843	1.31	+	158	20.1	

¹ – для 1%-ного водного раствора в дистиллированной воде (рН = 5.6)

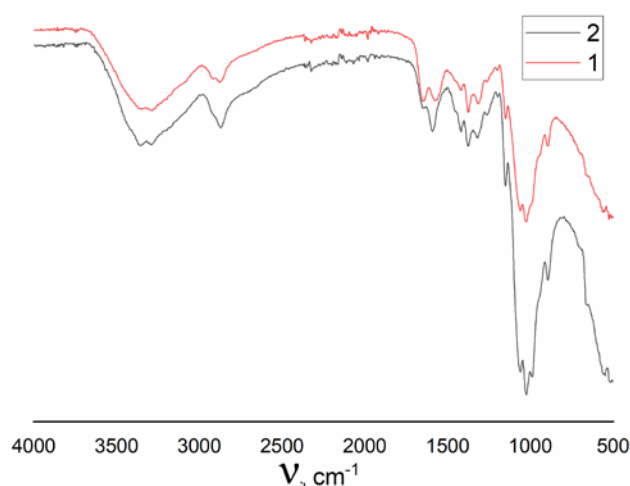


Рис. 1. ИК спектры: 1 – хитозана, 2 – графт-сополимера хитозана с *N*-винилимидазолом

Важнейшим фактором, определяющим свойства макромолекулы любого строения, является величина ее молекулярной массы. Предполагается, что в ходе реакции образования графт-сополимера молекулярная масса исходного хитозана не претерпевает изменений, поэтому исследованию подвергались боковые цепи поли-*N*-винилимидазола (ПВИ), выделенные в результате кислотной деструкции полигликозидной цепи. Результаты определения молекулярных масс представлены в табл. 2. Как и ожидалось, с увеличением содержания мономера в исходной полимеризационной смеси, наблюдается увеличение молекулярной массы привитых цепей. Однако в этих же условиях наблюдается незначительное снижение величины эффективности прививки. Это обусловлено увеличением общей вязкости реакционной массы и, как следствием, возрастанием числа побочных процессов, в том числе гомополимеризации ВИ. Отдельно стоит отметить значения индекса полидисперсности боковых цепей (ПВИ), полученные в настоящем исследовании: они являются достаточно низкими для свободнорадикального процесса, что также указывает на успешный выбор инициатора для синтеза графт-сополимеров.

Составы полученных сополимеров, рассчитанные из данных ИК спектроскопии, представлены в табл. 2. Как видно из представленных значений, с увеличением содержания *N*-винилимидазола в полимеризационной смеси возрастает количество его звеньев в итоговом сополимере. Поли-*N*-винилимидазол, в отличие от хитозана, является водорастворимым полимером, поэтому именно количество звеньев ПВИ в макромолекулах определяет способность сополимера к растворению в воде. Установлено, что образцы, содержащие менее 57 % масс. ПВИ не растворимы в воде, но растворяются в кислых растворах с $\text{pH} < 6.5$. Дальнейшие исследования проводились только с водорастворимыми сополимерами.

Методом динамического светорассеяния (ДСР) определены величины гидродинамических диаметров, D_h , частиц сополимеров в 1%-ных водных растворах. Установлено, что рассматриваемые системы характеризуются узким мономодальным распределением частиц по размерам с величинами D_h , лежащими в интервале 139–158 нм (табл. 2). Из этих значений можно заключить, что частицы синтезированных графт-сополимеров в водных растворах представляют собой агрегаты нескольких макромолекулярных клубков.

Ранее проведенные исследования показывают, что агрегаты макромолекул полисахаридов в водных растворах могут иметь геометрию, отличную от шарообразной [14]. В таком случае применение метода динамического светорассеяния может быть некорректным для определения размеров таких частиц. Поэтому для исследования растворов графт-сополимеров также был использован метод просвечивающей электронной

микроскопии (рис. 2). Полученные различными методами значения о размерах частиц в растворе коррелируют между собой. Однако стоит отметить, что с изменением молекулярной массы привитых цепей ПВИ изменяется геометрия мультицепочечного агрегата: с увеличением молекулярной массы и процентного содержания привитых цепей ПВИ форма агрегатов изменяется от более характерной для полисахаридов вытянутой овальной к шарообразной. При этом агрегаты обоих типов имеют выраженное строение с плотным ядром, окруженным более рыхлой короной.

Учитывая склонность макромолекул водорастворимых полисахаридов и поли-*N*-винилимидазола к самоагрегации, представляет интерес определить критическую концентрацию перекрывания клубков (ККПК), c^* , в воде. Для этого методом ДСР были определены гидродинамические диаметры частиц в диапазоне концентраций 10^{-4} –0.5 % масс. Результаты исследования представлены на рис. 3. Как видно из полученных данных (табл. 2), значения ККПК возрастают с увеличением молекулярных масс итогового модифицированного полисахарида, что согласуется с ранее опубликованными данными [21].

Еще одной важнейшей характеристикой для растворов полимеров является поверхностный заряд частиц, определяемый величиной электрокинетического (ζ) потенциала. Для его определения использован метод лазерного доплеровского микроэлектрофореза. Все синтезированные водорастворимые графт-сополимеры характеризуются положительным значением электрокинетического потенциала, что обусловлено влиянием атомов азота боковых заместителей

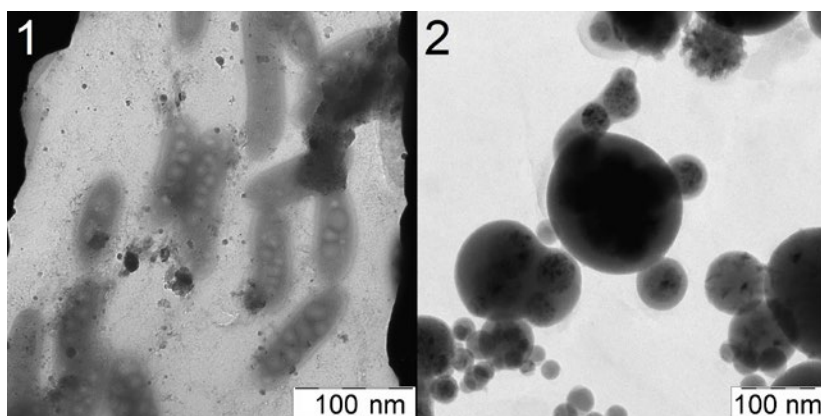


Рис. 2. ПЭМ-изображения частиц сополимеров: 1 – сополимер, содержащий 17 масс. % ВИ; 2 – сополимер, содержащий 57 масс. % ВИ

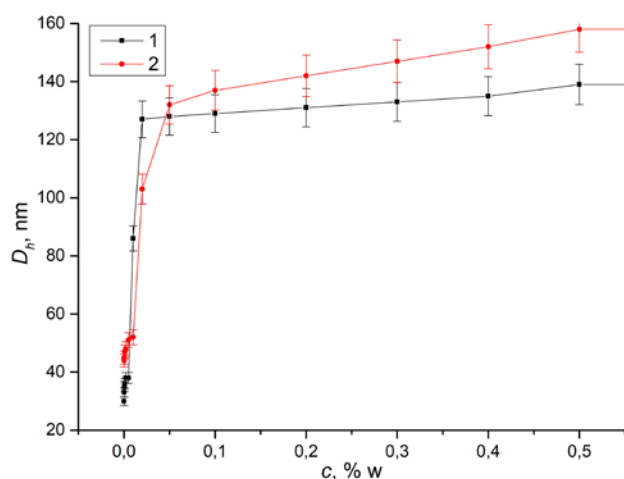


Рис. 3. Зависимости размера частиц сополимера в растворе от их концентрации: 1 – сополимер, содержащий 57 масс. % ВИ; 2 – сополимер, содержащий 74 масс. % ВИ

как полисахаридной, так и боковых привитых цепей. Стоит отметить, что с увеличением величины молекулярной массы привитых цепей и процентного содержания азольных звеньев в макромолекулах графт-сополимеров величина электрокинетического потенциала незначительно увеличивается.

Хорошо известно, что азольные циклы способны к кислотно-основным взаимодействиям, в связи с чем введение последних в макромолекулу может придать им стимулочувствительность. Для сополимера, содержащего 57 масс. % звеньев ПВИ при концентрации ниже ККПК, 10^{-3} масс. %, исследована зависимость размеров частиц от реакции среды (рис. 4). Найдено, что с увеличением значения pH значения гидродинамического диаметра частиц уменьшаются в диапазоне при $\text{pH} < 8$, после чего их размер остается практически неизменным. Исследование изменения значений электрокинетического потенциала от величины pH показывает следующее: при значениях $\text{pH} < 7$ частицы графт-сополимеров характеризуются положительными значениями ζ -потенциала, а при повышении значений pH – происходит потеря заряда частицами. Таким образом, синтезированные графт-сополимеры представляют собой стимулочувствительные макромолекулы, изменяющие размеры и заряд в зависимости от внешних условий.

4. Заключение

Таким образом, успешно синтезированы графт-сополимеры хитозана и *N*-винил-

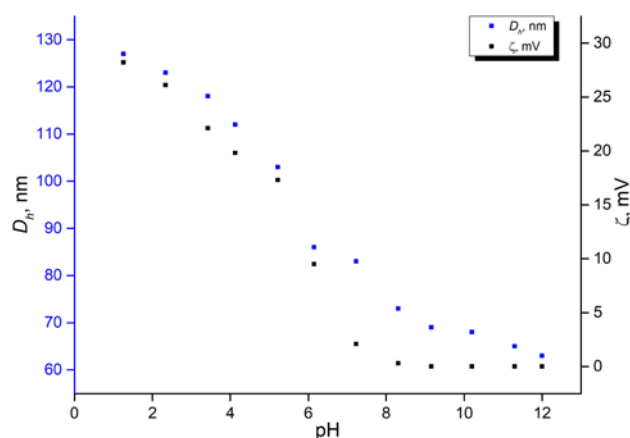


Рис. 4. Зависимости размеров частиц сополимера и электрокинетического потенциала от реакции среды

имидазола с относительно высокими значениями выходов и эффективности прививки. Содержание азольных звеньев выше 57 масс. % обеспечивает водорастворимость полимеров, при этом частицы сополимеров в растворах в зависимости от концентрации графт-сополимеров могут быть в форме как одиночных клубков, так и мультицепочечных агрегатов, геометрия которых зависит от эффективности прививки. Найдено, что вне зависимости от формы существования макромолекул в растворе, они характеризуются положительными значениями электрокинетического потенциала. Однако при изменении pH графт-сополимеры способны изменять размеры и заряд частиц в растворе. Таким образом, полученные стимулочувствительные полимеры могут представлять интерес для использования в биомедицинских целях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Список литературы

- Jayakumar R., Prabakaran M., Muzzarelli R. (Eds.). Chitosan for biomaterials I. In: *Advances in Polymer Science*. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag; 2011. 236 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-23114-8>

2. Kou S., Peters L. M., Mucalo M. R. Chitosan: A review of sources and preparation methods. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;169: 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005>
3. Jennings J. A., Bumgardner J. B. (Eds.). *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*. In: Chitosan based biomaterials. Volume 1: Fundamentals. Duxford; 2017. 325 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100230-8.09002-6>
4. Lang X., Wang T., Sun M., Chen X., Liu Y. Advances and applications of chitosan-based nanomaterials as oral delivery carriers: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;154: 433–445. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.148>
5. Sivasankarapillai V. S., Das S. S., Sabir F., Sundaramahalingam M. A., Colmenares J. C., Prasannakumar S., Rajan M., Rahdar A., Kyzas G. Z. Progress in natural polymer engineered biomaterials for transdermal drug delivery systems. *Materials Today Chemistry*. 2021;19: 100382. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100382>
6. Ueno H., Mori T., Fujinaga T. Topical formulations and wound healing applications of chitosan. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2001;52(2): 105–115. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00189-2](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00189-2)
7. Patrulea V., Ostafe V., Borchard G., Jordan O. Chitosan as a starting material for wound healing applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Part B*. 2015;97: 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.08.004>
8. Pita-López M. L., Fletes-Vargas G., Espinosa-Andrews H., Rodríguez-Rodríguez R. Physically cross-linked chitosan-based hydrogels for tissue engineering applications: A state-of-the-art review. *European Polymer Journal*. 2021;45: 110176. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110176>
9. Madni A., Kousar R., Naeem N., Wahid F. Recent advancements in applications of chitosan-based biomaterials for skin tissue engineering. *Journal of Biorenewables and Bioproducts*. 2021;6(1): 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.01.002>
10. Berlin Ad. A., Kislenco V. N. Kinetics and mechanism of radical graft polymerization of monomers onto polysaccharides. *Progress in Polymer Science*. 1992;17(5): 765–825. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(92\)90010-V](https://doi.org/10.1016/0079-6700(92)90010-V)
11. Sanchez-Salvador J. L., Balea A., Monte M. C., Negro C., Blanco A. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;178: 325–343. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.200>
12. Lee H., Pietrasik J., Sheiko S. S., Matyjaszewski K. Stimuli-responsive molecular brushes. *Progress in Polymer Science*. 2010;35 (1-2): 24–44. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.11.002>
13. Yan J., Bockstaller M. R., Matyjaszewski K. Brush-modified materials: Control of molecular architecture, assembly behavior, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2020;100: 101180. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101180>
14. Kuznetsov V. A., Sorokin A. V., Lavlinskaya M. S., Sinelnikov A. A., Bykovskiy D. V. Graft copolymers of carboxymethyl cellulose with N-vinylimidazole: synthesis and application for drug delivery. *Polymer Bulletin*. 2019;76: 4929–4949. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2635-0>
15. Sorokin A. V., Kuznetsov V. A., Lavlinskaya M. S. Synthesis of graft copolymers of carboxymethyl cellulose and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate and their study as Paclitaxel carriers. *Polymer Bulletin*. 2021;78: 2975–2992. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03250-z>
16. Broekema R. J., Durville P. F. M., Reedijk J., Smit J. A. The coordination chemistry of N-vinylimidazole. *Transition Metal Chemistry*. 1982;7: 25–28. <https://doi.org/10.1007/BF00623803>
17. Kodama H., Miyajima T., Tabuchi H. A calorimetric study of the acid dissociation of the conjugate acids of poly(N-vinylimidazole) and polyallylamine. *Colloid and Polymer Science*. 2000;278: 1–7. <https://doi.org/10.1007/s003960050001>
18. Na C. K., Park G. Y., Park H. Polypropylene surface with antibacterial property by photografting 1-vinylimidazole and subsequent chemical modification. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2018;35: 1748–1755. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0080-2>
19. Camacho-Cruz L. A., Velazco-Medel M. A., Parra-Delgado H., Bucio E. Functionalization of cotton gauzes with poly(N-vinylimidazole) and quaternized poly(N-vinylimidazole) with gamma radiation to produce medical devices with pH-buffering and antimicrobial properties. *Cellulose*. 2021;28: 3279–3294. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03725-w>
20. Dimzon I. K. D., Knepper T. P. Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015;72: 939–945. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.050>
21. Chattopadhyay D. P., Inamdar M. S. Aqueous behavior of chitosan. *International Journal of Polymer Science*. 2010;2010: 939536. <https://doi.org/10.1155/2010/939536>

Сведения об авторах

Сорокин Андрей Викторович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, м. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет; м. н. с. лаборатории метагеномики и пищевых биотехнологий, Воронежский государственный

университет инженерных технологий, Воронеж, Российская федерация; e-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5268-9557>.

Холявка Марина Геннадьевна, д. б. н., доцент, профессор кафедры биофизики и биотехнологии, с. н. с. кафедры биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; профессор кафедры физики; в. н. с. центра коллективного пользования «Молекулярная структура вещества», Севастопольский государственный университет, Севастополь,

Российская Федерация; e-mail: holyavka@rambler.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1390-4119>.

Лавлинская Мария Сергеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская федерация; с. н. с. лаборатории метагеномики и пищевых биотехнологий, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9058-027X>.

Поступила в редакцию 01.09.2021; одобрена после рецензирования 07.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.