

Научная статья

УДК 54.057:577.112.4

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-97-108>



Синтез привитого сополимера полибутилакрилата на рыбный коллаген при использовании фотокатализатора – сложного оксида $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$

Людмила Леонидовна Семенычева, Марина Алексеевна Уромичева,
Виктория Олеговна Часова, Диана Георгиевна Фукина,
Андрей Владимирович Корягин, Наталья Борисовна Валетова,
Евгений Владимирович Сулейманов

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Российская Федерация

Автор, ответственный за переписку: Семенычева Людмила Леонидовна, llsem@yandex.ru

Аннотация. С целью получения привитого сополимера полибутилакрилата (ПБА) на поверхности рыбного коллагена в эмульсии в качестве фотокатализатора использовали сложный оксид $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ при облучении видимым светом ($\lambda = 400\text{--}700\text{ нм}$). Эмульсию готовили путем смешивания мономера и водного раствора коллагена в соотношении 1:2. В полученную смесь вводили катализатор, перемешивали смесь и обрабатывали ультразвуком. Перед проведением реакции эмульсию барботировали аргоном в течение 15 мин. Реакцию проводили в токе аргона при непрерывном перемешивании. Источником излучения являлась светодиодная лампа видимого света с мощностью 30 Вт, помещенная на расстоянии не более 10 см от реакционной смеси. По окончании реакции органическую фазу эмульсии экстрагировали толуолом с последующим разделением фаз, для отделения катализатора водную часть раствора центрифугировали в течение 30 мин, затем порошок многократно промывали в дистиллированной воде при температуре 50 °С. Промытый катализатор высушивали и изучали на электронном сканирующем микроскопе с целью исследования поверхности оксида после эмульсионной полимеризации. Для выделенного из водной фазы эмульсии графт-сополимера ПБА–коллаген получены молекулярно-массовые характеристики, подтверждающие образование привитого сополимера. Кроме того, выявлено, что содержание азота аминокислотных остатков в графт-сополимере ПБА–коллаген значительно меньше, чем в коллагене, что свидетельствует об образовании привитого сополимера. При анализе пленок и губок образцов привитого сополимера ПБА–коллаген методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при сопоставлении с коллагеном наблюдается новая структурно-рельефная организация. Анализ поверхности порошка $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ после синтеза графт-сополимера ПБА–коллаген методом электронной микроскопии позволил обнаружить на его поверхности фрагменты полимерных макромолекул. Это связано с тем, что катализатор является не только источником иницирующих гидроксильных радикалов, но и способен участвовать в образовании полимера на поверхности порошка за счет отрыва атома водорода от гидроксильных групп на его поверхности гидроксильным радикалом.

Ключевые слова: коллаген, бутилакрилат, графт-сополимер, гель-проникающая хроматография (ГПХ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Благодарности. Для проведения исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород).

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект № 0729-2020-0053).

Для цитирования: Семенычева Л. Л., Уромичева М. А., Часова В. О., Фукина Д. Г., Корягин А. В., Валетова Н. Б., Сулейманов Е. В. Синтез привитого сополимера полибутилакрилата на рыбный коллаген при использовании фотокатализатора – сложного оксида $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 1. С. 97–108. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-97-108>.

Synthesis of a graft copolymer of polybutyl acrylate on fish collagen substratum using the $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ complex oxide photocatalyst

Lyudmila L. Semenycheva, Marina A. Uromicheva,
Viktoriya O. Chasova, Diana G. Fukina,
Andrei V. Koryagin, Natal'ya B. Valetova,
Evgenii V. Suleimanov

National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod,
Nizhny Novgorod, Russian Federation

Corresponding author: Lyudmila L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

Abstract. In order to obtain a graft copolymer of polybutyl acrylate (PBA) on the substratum of emulsified fish collagen, $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ complex oxide was used as a photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$). The emulsion was prepared by mixing the monomer and the aqueous collagen solution in a ratio of 1:2. Next, the catalyst was introduced into the resulting mixture, followed by stirring and ultrasound treatment. Before the reaction, the emulsion was bubbled with argon for 15 min. The reaction was carried out in an argon flow with continuous stirring. The radiation source was a 30 W visible light LED lamp placed at a distance of no more than 10 cm from the reaction mixture. At the end of the reaction, the emulsified organic phase was extracted with toluene, followed by phase isolation. In order to isolate the catalyst, the aqueous part of the solution was centrifuged for 30 min. Subsequently, the powder was repeatedly washed in distilled water at a temperature of 50 °C. The washed catalyst was dried, and the surface of the oxide after emulsion polymerization was examined using a scanning electron microscope. For the PBA–collagen graft copolymer emulsion isolated from the aqueous phase, molecular weight characteristics confirming the formation of a graft copolymer were obtained. It was established that the nitrogen content of amino acid residues in the PBA–collagen graft copolymer is significantly lower than in collagen, which indicates the formation of a graft copolymer. An analysis of films and sponges of PBA–collagen graft copolymer samples by scanning electron microscopy (SEM) showed a new structural-relief organization compared to collagen. A SEM analysis of the $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ powder surface after the synthesis of the PBA–collagen graft copolymer detected fragments of polymer macromolecules on its surface. This can be explained by the fact that the catalyst used not only is a source of hydroxyl radicals, but can also participate in the formation of a polymer on the powder surface due to the abstraction of a hydrogen atom from hydroxyl groups on its surface under the action of a hydroxyl radical.

Keywords: collagen, butyl acrylate, graft copolymer, gel permeation chromatography (GPC), scanning electron microscopy (SEM)

Acknowledgements. The equipment of the Center for Collective Use “New Materials and Resource-Saving Technologies” (National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod) was used for the research.

Funding. The work was supported financially by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (the basic part of the state task, project no. 0729-2020-0053).

For citation: Semenycheva L. L., Uromicheva M. A., Chasova V. O., Fukina D. G., Koryagin A. V., Valetova N. B., Suleimanov E. V. Synthesis of a graft copolymer of polybutyl acrylate on fish collagen substratum using the $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ complex oxide photocatalyst. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(1):97-108. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-97-108>.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе природных и синтетических полимеров обладают целым рядом уникальных свойств, сочетая технологичность синтетических полимеров со структурой и функциональностью биополимеров. Прием получения новых материалов на основе природных белков введением в их состав фрагментов синтетических полимеров, которые спо-

собствуют формированию необходимых пространственно-геометрических структур, изменению механических и других характеристик, хорошо известен [1–6]. Среди природных полимеров самое широкое распространение получил коллаген, так же как и продукт его денатурации – желатин [1, 7–13]. Известно, например, что гидрогелевые композиты на основе коллагена и акрилатов обладают улучшенными механическими

свойствами и цитосовместимостью [14–16]. В ряде работ описаны подобные исследования с целью получения композитов для 3D-печати материалов в интересах биомедицины [5] или наряду с контролируемой сополимеризацией по механизму обратимой передачи цепи присоединения–фрагментации для синтеза блоксополимеров акриловых мономеров с определенным составом [6]. Отмечается, что фрагменты полибутилакрилата (ПБА) в составе композитов с коллагеном (желатином) не только улучшают механические и термические характеристики, но и повышают адгезию в сравнении с белком [17, 18].

В последнее время фотокаталитические реакции привлекают внимание исследователей благодаря соответствию принципам зеленой химии и широкому спектру возможностей с их использованием. Особенно привлекательны оксиды ряда металлов, способные катализировать реакции при облучении их не ультрафиолетом, а видимым светом. Применение такого подхода для разложения загрязнителей разной природы в воде и воздухе уже хорошо исследовано на примере разных оксидов [19–23]. Разрушение органических соединений происходит за счет того, что при облучении оксидов образуются активные частицы разной природы: заряженные частицы, радикалы, синглетный кислород, пероксид водорода, способные активно взаимодействовать с загрязнителями [24–34].

Активный гидроксильный радикал, образующийся в условиях облучения оксидов металлов, способен инициировать образование полимерных превращений с участием мономерных и полимерных молекул, в том числе прививку мономера на полимер. Это привлекательно по целому ряду причин: возможности осуществления процесса при комнатной температуре, отсутствию в макромолекулах осколков вещественных инициаторов органической природы и т.д. Получение полимерных продуктов с помощью фотокатализа путем радикальной полимеризации при невысоких температурах известно более всего для оксида титана как фотоинициатора [25, 34]. Ранее для получения привитых сополимеров метилметакрилата (ММА) с рыбным коллагеном и пектином использован фотокатализ в присутствии сложного оксида $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ при облучении видимым светом $\lambda = 400\text{--}700$ нм при температуре 20–25 °С [35, 36]. Эти композиционные материалы охарактеризованы физико-химическими методами [35, 36]. Хорошо известно, что в полимеризационных превращениях акрилаты и метакрилаты заметно отличаются не только по своей активности в реакции полимеризации, но и образуют композиционные материалы с разными характеристиками, такими как молекулярная масса (ММ), морфология поверхности, состав. Это связано с разной реакционной способностью как мономеров, так и образующихся из них радикалов [37].

В данной работе поставлена цель – получить в тех же условиях, что и привитой сополимер полиметилметакрилата (ПММА) на рыбный коллаген при облучении видимым светом ($\lambda = 400\text{--}700$ нм) сложного оксида $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$, сравнительные данные по синтезу привитого сополимера ПБА на рыбный коллаген, а также установить важнейшие свойства образовавшегося графт-сополимера, такие как ММ, морфология поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка исходных веществ для эксперимента. Коллаген выделяли из шкуры трески по методике [38]. Шкуру очищали от чешуи, прирезей мышечной ткани и жира, промывали водой, замораживали. Подготовленное и замороженное сырье измельчали ножницами и помещали в 3%-ю уксусную кислоту на сутки, после чего полученную коллагеновую дисперсию отфильтровывали через фильтр с размером пор 1 мкм. В опытах использовали 5%-й раствор коллагена в 3%-й уксусной кислоте (далее – раствор коллагена).

Бутилакрилат (БА) для очистки от ингибитора промывали 5%-м раствором гидроксида натрия и затем дистиллированной водой до нейтральной среды. Промытый БА сушили безводным хлористым кальцием и далее подвергали вакуумной перегонке.

Соединение $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ получали твердофазным методом синтеза [24]. В качестве исходных реактивов использовали нитрат рубидия, оксиды теллура и вольфрама с молярным соотношением $\text{Rb}:\text{Te}:\text{W} = 1:1.5:0.5$. Реактивы перетирали и прокаливали в платиновом тигле в течение 10 ч при 700 °С. Далее температуру поднимали до 750 °С до образования расплава, который выдерживали в течение 1–2 ч. После этого образец резко охлаждали до комнатной температуры и перетирали в планетарной мельнице в этиловом спирте в течение 16–18 ч.

Методика эмульсионной сополимеризации БА с коллагеном. Эмульсию готовили путем смешивания мономера и водного раствора коллагена в соотношении 1:2. Затем добавляли эмульгатор «Эдискан» (3 об.% / об. мономера). В полученную смесь вводили катализатор – оксид $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ – и перемешивали на магнитной мешалке в течение 6 мин при 950 об/мин. После этого грубую макроэмульсию обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-А650 мощностью 650 Вт (НПП «Академприбор», Россия). Перед проведением реакции эмульсию барботировали аргоном в течение 15 мин при перемешивании на магнитной мешалке (100 об/мин).

Реакцию проводили в токе аргона при непрерывном перемешивании (400 об/мин). Источником излучения являлась светодиодная лампа видимого света с мощностью 30 Вт, помещенная

на расстоянии не более 10 см от реакционной смеси. Суммарное время полимеризации под лампой – 4 ч.

Органическую фазу эмульсии экстрагировали толуолом с последующим разделением в делительной воронке. Эмульсию разделяли на фазы добавлением 10 мл толуола при перемешивании и последующим расслаиванием в течение 3 ч.

Анализ катализатора после синтеза. После окончания реакции для отделения катализатора раствор центрифугировали в течение 30 мин (4000 об/мин), затем порошок многократно промывали в дистиллированной воде при температуре 50 °С. Промытый катализатор высушивали и изучали на электронном сканирующем микроскопе JSM-IT300 (JEOL Ltd., Япония) с целью получения картины поверхности оксида после эмульсионной полимеризации.

Методики определения состава водной фазы материала на основе коллагена. Исследовали получаемые материалы электронной растровой микроскопией. Анализ проводили на микроскопе JEOL JSM-IT300LM с энерго- и волнодисперсным элементным анализатором (JEOL Ltd., Япония).

Концентрацию выделяемого коллагена определяли гравиметрическим анализом. Для этого прокачивали при 100 °С навеску раствора коллагена. По разнице в массе до и после прокачивания вычисляли концентрацию коллагена в образце. Данный метод использовали и при анализе сополимеров. В уксуснокислом растворе коллагена сухой остаток считаем коллагеном, в водном слое сополимера – привитым сополимером коллагена с БА.

Исследовали молекулярно-массовые характеристики водной фазы сополимеров с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Этот метод основан на разделении молекул по объемным размерам. Пробоподготовку образцов осуществляли фильтрованием с использованием насадочных мембран Millipore Millex-LCR (PTFE 0,45 µm) (Millex, Германия) со скоростью около 1,2 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с поставленной целью прививка БА на рыбный коллаген проводилась в тех же условиях, что и в случае MMA [36]: при температуре 20–25 °С при облучении видимым светом ($\lambda = 400–700$ нм) дисперсии БА и коллагена в присутствии сложного оксида $RbTe_{1,5}W_{0,5}O_6$ в токе аргона при интенсивном перемешивании. При облучении сложного оксида образуются электронно-дырочные пары, которые могут приводить к ряду превращений по схемам 1–7, представленным на рис. 1 [24].

Очевидно, что одновременно в реакционной смеси фотокатализатора, мономера и коллагена могут параллельно протекать несколько химических реакций и реализация той или иной химической реакции определяется ее кинетическими параметрами и концентрацией реагирующих частиц.

В плане поставленной цели работы особый интерес представляет образование радикалов $OH^\bullet$, активных в радикальной полимеризации, которое происходит как при взаимодействии с адсорбированными на поверхности молекулами воды, так и в объеме раствора (см. рис. 1, схема 2, 3), а также при восстановлении растворенного в воде кислорода (см. рис. 1, схема 6, 7).

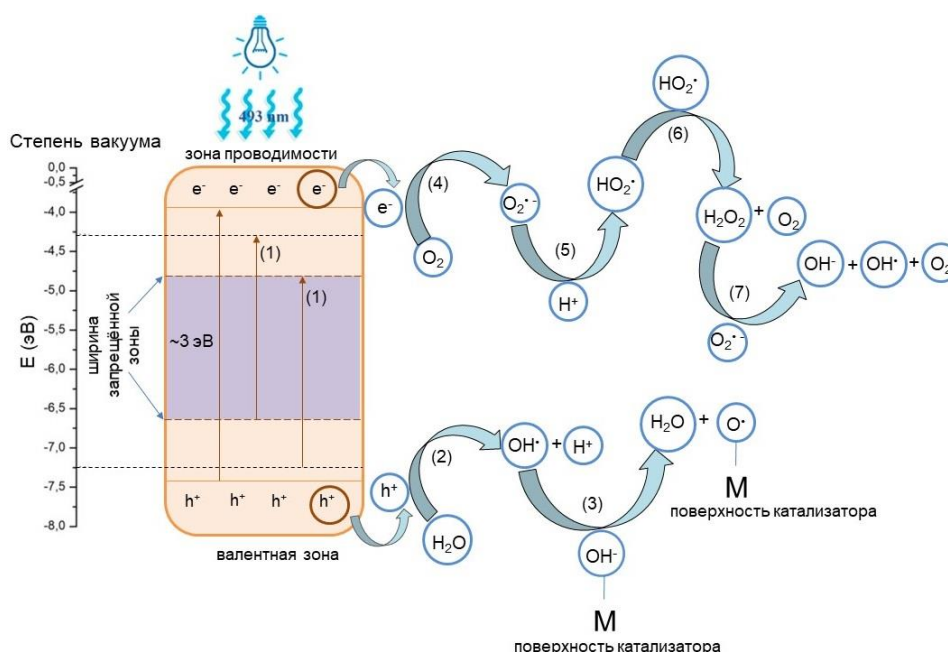


Рис. 1. Схема процессов на катализаторе под действием света

Fig. 1. Scheme of processes on a catalyst under the influence of light

Несмотря на то, что гидроксильный радикал обладает высокой реакционной способностью, как и в случае ММА [35], процесс радикальной полимеризации с образованием привитого сополимера БА проходит не количественно: только часть синтетического мономера прививается на коллаген. В результате масса привитого сополимера после выделения из реакционной смеси на 25–30% больше исходного коллагена, и это свидетельствует об осуществлении прививки БА на коллаген. В отличие от процессов синтеза графт-сополимеров БА на коллаген, проведенных ранее с инициатором динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) и триэтилборан-кислород, когда параллельно с графт-сополимером проходило образование заметных количеств гомополимера БА [39], при использовании фотоинициатора $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ выделить и охарактеризовать из органической фазы заметных количеств ПБА не удалось. БА остается в органической фазе непрореагировавшим.

Образование графт-сополимера подтверждает молекулярно-массовые характеристики (рис. 2, таблица) полученного привитого сополимера БА на коллаген в сравнении с исходным коллагеном: происходит увеличение ММ получаемого материала. По данным элементного анализа образцов привитого сополимера БА (см. таблицу), содержания азота аминокислотных остатков в них за счет прививки БА заметно меньше, чем в коллагене. В таблице для сравнения приведены значения ММ и элементного анализа образцов привитого полимера ММА на коллаген из работы [35]. Видно, что в сопоставимых условиях фотокатализа в присутствии сложного оксида $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ доля привитого акрилата сопоставима для ММА и БА, хотя активность этих мономеров и их радикалов заметно различаются [40].

Присоединение синтетических мономеров к коллагену происходит за счет радикальных центров в полимерной цепи белка, образовавшихся при взаимодействии гидроксильного радикала (см. рис. 1, схема 2, 3, 6, 7) с углеводородными фрагментами, а также гидроксильными группами

(гидроксипролин (~15%), серин (~4%), гидроксизин (~1%) [39]) в коллагене по схемам 8, 9 (рис. 3).

При сравнении микроструктуры пленок и губок исходного коллагена соответственно (рис. 4, а, с) и полученного графт-сополимера БА на коллаген (рис. 4, b, d) видно, что выделенный из эмульсии сополимер имеет более сложную структурно-рельефную организацию.

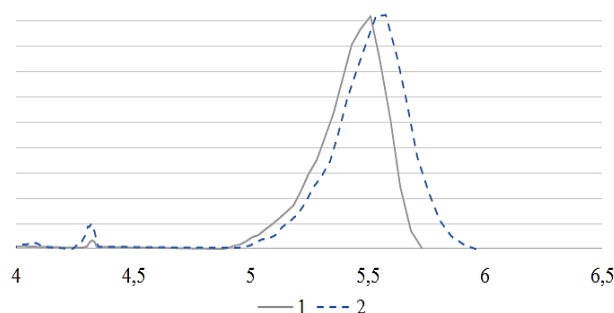


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение (ММР) раствора коллагена (1), водной фазы сополимера коллагена и бутилакрилата, инициированного перовскитоподобным оксидом $\text{RbTe}^{4+}_{0,5}(\text{Te}^{6+}\text{W}^{6+}_{0,5})\text{O}_6$ (2)

Fig. 2. Molecular weight distribution (MWD) of the collagen solution (1), the aqueous phase of the collagen and butyl acrylate copolymer initiated by perovskite-like oxide $\text{RbTe}^{4+}_{0,5}(\text{Te}^{6+}\text{W}^{6+}_{0,5})\text{O}_6$ (2)

Так же, как в случае синтеза графт-сополимера ПММА [35] на коллаген, анализ поверхности порошка $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ после синтеза графт-сополимера ПБА–коллаген методом электронной микроскопии позволил обнаружить на его поверхности фрагменты полимерных макромолекул (см. рис. 4, f) в сравнении с поверхностью исходного катализатора (см. рис. 4, e). Это связано с тем, что соединение $\text{RbTe}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_6$ является не только источником гидроксильных радикалов, но и способно участвовать в образовании полимера на поверхности порошка за счет отрыва атома водорода от гидроксильных групп на его поверхности гидроксильным радикалом.

Характеристики полимерных продуктов

Characteristics of polymer products

№ п/п	Исходный субстрат	Mn [kDa]	M _w /M _n	Массовая доля азота, %	Содержание коллагена в образце, %*
Синтез с бутилакрилатом					
1	Коллаген	240	1,1	16,2±1,6	91,0±9
2	Полимер из водной фазы синтеза	290	1,2	11,8±1,2	66,3±7
Синтез с метилметакрилатом [35]					
3	Коллаген	240	1,1	16,2±1,6	91,0±9
4	Полимер из водной фазы синтеза	270	1,2	12,1±1,2	68±7

*В пересчете на коллаген по известной формуле путем умножения количества азота в образце на коэффициент (5,62) [39].

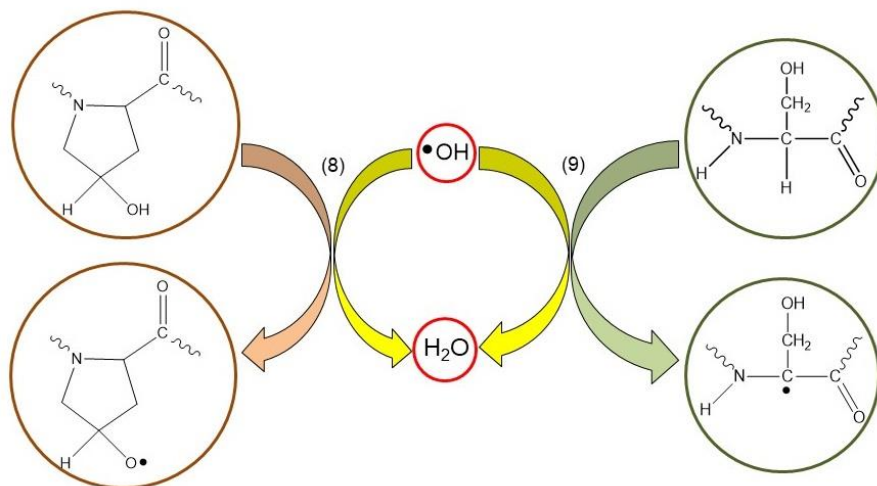


Рис. 3. Схема прививки бутилакрилата на коллаген
 Fig. 3. Scheme of butyl acrylate grafting for collagen

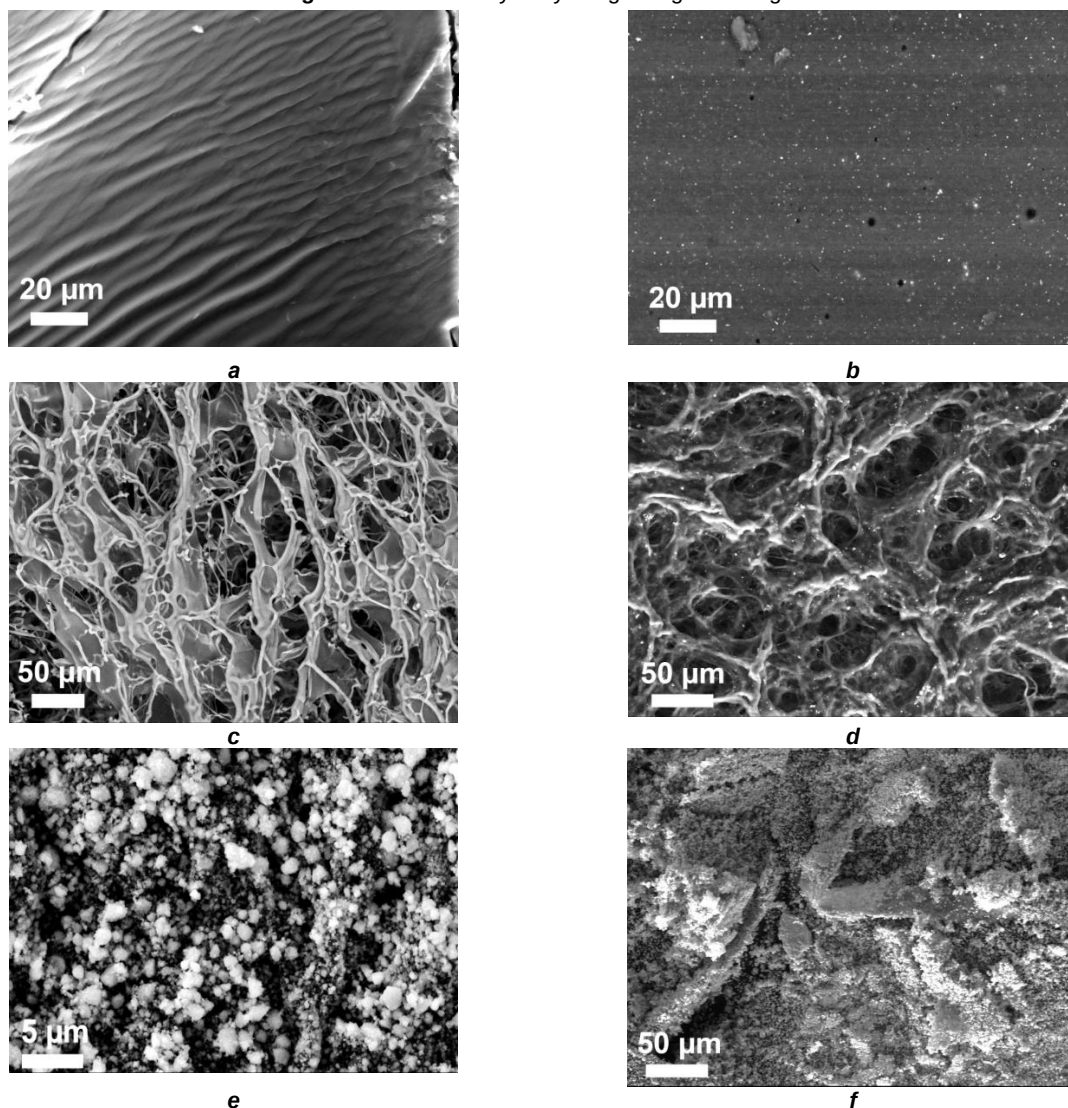


Рис. 4. Микроструктура (а) пленки исходного коллагена, (б) пленки графт-сополимера коллагена и бутилакрилата, (с) губки коллагена, (д) губки сополимера, (е) поверхности исходного катализатора, (ф) поверхности катализатора после синтеза графт-сополимера полибутилакрилат-коллаген

Fig. 4. Microstructure of (a) the original collagen film, (b) the film of the collagen and butyl acrylate graft-copolymer, (c) the collagen sponge, (d) the copolymer sponge, (e) the surface of the original catalyst, (f) catalyst surface after synthesis of polybutyl acrylate-collagen graft copolymer

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе осуществлена прививка на поверхность рыбного коллагена ПБА при облучении видимым светом ($\lambda = 400\text{--}700\text{ нм}$) сложного оксида $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ и получены характеристики графт-сополимера ПБА-коллаген, убедительно подтверждающие этот факт. Так, показано, что кривые ММР графт-сополимера ПБА-коллаген смещены в область больших ММ, а значения ММ

увеличились в сравнении с коллагеном. В графт-сополимере ПБА-коллаген обнаружено значительно меньшее содержание азота аминокислотных остатков, чем в коллагене. Это, в свою очередь, подтверждает образование привитого сополимера. Методом СЭМ при сопоставлении пленок и губок образцов установлена новая структурно-рельефная организация графт-сополимера ПБА-коллаген в сравнении с исходным коллагеном.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Schweizer T. A., Shambat S. M., Haunreiter V. D., Mestres C. A., Weber A., Maisano F., et al. Polyester vascular graft material and risk for intracavitary thoracic vascular graft infection // *Emerging Infectious Diseases*. 2020. Vol. 26, no. 10. P. 2448–2452. <https://doi.org/10.3201/eid2610.191711>.
2. Иванов А. А., Попова О. П., Данилова Т. И., Кузнецова А. В. Стратегии выбора и использования скаффолдов в биоинженерии // *Успехи современной биологии*. 2019. Т. 139. N 2. С. 196–205. <https://doi.org/10.1134/S0042132419020042>.
3. Zhang D., Wu X., Chen J., Lin K. The development of collagen based composite scaffolds for bone regeneration // *Bioactive Materials*. 2018. Vol. 3, no. 1. P. 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.08.004>.
4. Al Kayal T., Losi P., Pierozzi S., Soldani G. A new method for fibrin-based electrospun/sprayed scaffold fabrication // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, no. 1. P. 5111–5114. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61933-z>.
5. Sousa R. O., Martins E., Carvalho D. N., Alves A. L., Oliveira C., Duarte A. R. C., et al. Collagen from atlantic cod (*gadus morhua*) skins extracted using CO_2 acidified water with potential application in healthcare // *Journal of Polymer Research*. 2020. Vol. 27, no. 3. P. 73–81. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02048-x>.
6. Castilho M., Hochleitner G., Wilson W., Rietbergen B., Dalton P. D., Groll J., et al. Mechanical behavior of a soft hydrogel reinforced with three-dimensional printed microfibre scaffolds // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8, no. 1. P. 1245–1255. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19502-y>.
7. Zhang Q., Wang Q., Lv Sh., Lu J. Comparison of collagen and gelatin extracted from the skins of nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*) // *Food Bioscience*. 2016. Vol. 13. P. 41–48.
8. Miele D., Catenacci L., Rossi S., Sandri G., Sorrenti M., Terzi A., et al. Collagen/PCL nanofibers electrospun in green solvent by DOE assisted process. An insight into collagen contribution // *Materials (Basel)*. 2020. Vol. 13, no. 21. P. 4698–4721. <https://doi.org/10.3390/ma13214698>.
9. Cao J., Wang P., Liu Y., Zhu C., Fan D. Double crosslinked HLC-CCS hydrogel tissue engineering scaffold for skin wound healing // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 155. P. 625–635. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.236>.
10. Borrego-González S., Dalby M. J., Díaz-Cuenca A. Nanofibrous gelatin-based biomaterial with improved biomimicry using D-periodic self-assembled atelocollagen // *Biomimetics*. 2021. Vol. 6, no. 1. P. 20–38. <https://doi.org/10.3390/biomimetics6010020>.
11. Wei X., Zhao Y., Zheng J., Cao Q. Refolding behavior of urea-induced denaturation collagen // *Macromolecular Research*. 2021. Vol. 29, no. 6. P. 402–410. <https://doi.org/10.1007/s13233-021-9047-y>.
12. Perez-Puyana V., Jiménez-Rosado M., Rubio-Valle J., Guerrero A., Romero A. Gelatin vs collagen-based sponges: evaluation of concentration, additives and biocomposites // *Journal of Polymer Research*. 2019. Vol. 26, no. 8. P. 190–198. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1863-9>.
13. He L., Li S., Xu C., Wei B., Zhang J., Xu Yu., et al. A new method of gelatin modified collagen and viscoelastic study of gelatin-collagen composite hydrogel // *Macromolecular Research*. 2020. Vol. 28. P. 861–868. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8103-3>.
14. Carrion B., Souzanchi M. F., Wang V. T., Tiruchinapally G., Shikanov A., Putnam A. J., et al. The synergistic effects of matrix stiffness and composition on the response of chondroprogenitor cells in a 3D precondensation microenvironment // *Advanced Healthcare Materials*. 2016. Vol. 5, no. 10. P. 1192–1202. <https://doi.org/10.1002/adhm.201501017>.
15. Vedhanayagam M., Anandasadagopan S., Nair B. U., Sreeram K. J. Polymethyl methacrylate (PMMA) grafted collagen scaffold reinforced by PdO-TiO_2 nanocomposites // *Materials Science and Engineering: C*. 2020. Vol. 108. P. 110378–110422. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110378>.
16. Jiang H. J., Xu J., Qiu Z.-Y., Ma X.-L., Zhang Z.-Q., Tan X.-X., et al. Mechanical properties and cytocompatibility improvement of vertebroplasty PMMA bone cements by incorporating mineralized collagen // *Materials (Basel)*. 2015. Vol. 8, no. 5. P. 2616–2634.
17. Hou J., Ren X., Guan Sh., Duan L., Hui Gao G., Kuai Y., et al. Rapidly recoverable, anti-fatigue, super-tough double-network hydrogels reinforced by macromolecular microspheres // *Soft Matter*. 2017. Vol. 13, no. 7. P. 1357–1363. <https://doi.org/10.1039/C6SM02739C>.
18. Wang X., Chen K., Li W., Hao D., Guo P. A paper sizing agent based on leather collagen hydroly-

sates modified by glycol diglycidyl ether and its compound performance // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 124. P. 1205–1212. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.047>.

19. Wang Q., Cheng X., Li J., Jin H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2016. Vol. 321. P. 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.01.011>.

20. Hou J., Jiao Sh., Zhu H., Kumar R. V. Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity // Journal of Solid State Chemistry. 2011. Vol. 184, no. 1. P. 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.11.017>.

21. Wang W., Liang Sh., Bi J., Yu J. C., Wong P. K., Wu L. Lanthanide stannate pyrochlores $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalytic properties // Materials Research Bulletin. 2014. Vol. 56. P. 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.048>.

22. Venkataswamy P., Sudhakar Reddy Ch., Gundeboina R., Sadanandam G., Veldurthi N. K., Vithal M. Nanostructured KTaTeO_6 and Ag-doped KTaTeO_6 defect pyrochlores: promising photocatalysts for dye degradation and water splitting // Electronic Materials Letters. 2018. Vol. 14. P. 446–460. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0055-9>.

23. Guje R., Ravi G., Palla S., Rao K. N., Vithal M. Synthesis, characterization, photocatalytic and conductivity studies of defect pyrochlore $\text{KM}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$ and Fe) // Materials Science and Engineering: B. 2015. Vol. 198. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.03.010>.

24. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Boryakov A. V., Zubkov S. Yu., Koryagin A. V., Volkova N. S., et al. Structure analysis and electronic properties of $\text{ATe}^{4+}_{0.5}\text{Te}^{6+}_{1.5-x}\text{M}^{6+}_x\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{M}^{6+} = \text{Mo}, \text{W}$) solid solutions with β -pyrochlore structure // Journal of Solid State Chemistry. 2021. Vol. 293. P. 121787. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121787>.

25. Ali N., Ali F., Khurshid R., Ikramullah, Ali Z., Afzal A., et al. TiO_2 nanoparticles and epoxy- TiO_2 nanocomposites: a review of synthesis, modification strategies, and photocatalytic potentialities // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2020. Vol. 30. P. 4829–4846. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01668-6>.

26. Zhang D., Bi C., Zong Z., Fan Yu. Three different Co(II) metal-organic frameworks based on 4,4'-Bis(imidazolyl)diphenyl ether: syntheses, crystal structure and photocatalytic properties // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2020. Vol. 30. P. 5148–5156. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01657-9>.

27. Hussain M. Z., Yang Z., Linden B. V. D., Huang Z., Jia Q., Cerrato E., et al. Surface functionalized N-C- TiO_2/C nanocomposites derived from metal-organic framework in water vapour for enhanced photocatalytic H_2 generation // Journal of

Energy Chemistry. 2021. Vol. 57. P. 485–495. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.048>.

28. Wang W., Wang X., Gan L., Ji X. All-solid-state Z-scheme $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ heterostructure with prolonging electron-hole lifetime for enhanced photocatalytic hydrogen and oxygen evolution // Journal of Materials Science & Technology. 2021. Vol. 77. P. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.051>.

29. Wang J., Sun S., Zhou R., Li Y., He Z., Ding H., et al. A review: synthesis, modification and photocatalytic applications of ZnIn_2S_4 // Journal of Materials Science & Technology. 2021. Vol. 78. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.045>.

30. Wang H., Zhang J.-R., Wu X.-F., Wang Ch., Li Ya., Ci L.-J., et al. Study on $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanotubes as an efficient photocatalyst for degradation of rhodamine B // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2020. Vol. 30. P. 4847–4857. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01756-7>.

31. Tavakoli-Azar T., Mahjoub A. R., Sadjadi M. S., Farhadyar N., Sadr M. H. Synthesis and characterization of a perovskite nanocomposite of $\text{CdTiO}_3@\text{S}$ with orthorhombic structure: investigation of photoluminescence properties and its photocatalytic performance for the degradation of congo red and crystal violet under sunlight // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2020. Vol. 30. P. 4858–4875. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01762-9>.

32. Mao W., Zhang L., Wang T., Bai Y., Guan Y. Fabrication of highly efficient $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CuS}$ composite for visible-light photocatalytic removal of organic pollutants and Cr(VI) from wastewater // Frontiers of Environmental Science & Engineering. 2021. Vol. 15. Article number 52. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1344-8>.

33. Chanu W. C., Gupta A., Singh M. K., Pandey O. P. Group V elements (V, Nb and Ta) doped CeO_2 particles for efficient photo-oxidation of methylene blue dye // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2021. Vol. 31. P. 636–647. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01822-0>.

34. Lobry E., Bah A. S., Vidal L., Oliveros E., Braun A. M., Criqui A., et al. Colloidal and supported TiO_2 : toward nonextractable and recyclable photocatalysts for radical polymerizations in aqueous dispersed media // Macromolecular Chemistry and Physics. 2016. Vol. 217, no. 20. P. 2321–2329. <https://doi.org/10.1002/macp.201600150>.

35. Семеничева Л. Л., Часова В. О., Фукина Д. Г., Корягин А. В., Валетова Н. Б., Сулейманов Е. В. Синтез графт-сополимера полиметилметакрилат-коллаген с использованием фотокатализатора – сложного оксида $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. N. 7. С. 15–23.

36. Semenycheva L., Chasova V., Matkivskaya J., Fukina D., Koryagin A., Belaya T., et al. Features of polymerization of methyl methacrylate using a pho-

tocatalyst – the complex oxide $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$ // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2021. Vol. 31. P. 3572–3583. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02054-6>.

37. Moad D., Solomon D. The chemistry of radical polymerization. Elsevier, 2006. 639 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-044288-4.x5015-8>.

38. Пат. № 2567171, Российская Федерация. Способ получения уксусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена / Л. Л. Семенючева, М. В. Астанина, Ю. Л. Кузнецова, Н. Б. Валетова, Е. В. Гераськина, О. А. Таранкова; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Системы качества жизни». Заявл. 06.10.2014; опубл. 10.11.2015. Бюл. № 31.

39. Uromicheva M. A., Kuznetsova Y. L., Vale-

tova N. B., Mitin A. V., Semenycheva L. L., Smirnova O. N. Synthesis of grafted polybutyl acrylate copolymer on fish collagen // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 1. P. 16–25. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-16-25>.

40. Oliveira V. M., Assis C. R. D., Costa B. A. M., Neri R. C. A., Monte F. T. D., Costa Vasconcelos Freitas H. M. S., et al. Physical, biochemical, densitometric and spectroscopic techniques for characterization collagen from alternative sources: A review based on the sustainable valorization of aquatic by-products // Journal of Molecular Structure. 2021. Vol. 1224. P. 129023. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129023>.

REFERENCES

1. Schweizer T. A., Shambat S. M., Haunreiter V. D., Mestres C. A., Weber A., Maisano F., et al. Polyester vascular graft material and risk for intracavitary thoracic vascular graft infection. *Emerging Infectious Diseases*. 2020;26(10):2448-2452. <https://doi.org/10.3201/eid2610.191711>.

2. Ivanov A. A., Popova O. P., Danilova T. I., Kuznetsova A. V. Strategy of the selection and use of scaffolds in bioengineering. *Uspekhi sovremennoi biologii = Biology Bulletin Reviews*. 2019;139(2): 196-205. (In Russian). <https://doi.org/10.1134/S0042132419020042>.

3. Zhang D., Wu X., Chen J., Lin K. The development of collagen based composite scaffolds for bone regeneration. *Bioactive Materials*. 2018;3(1):129-138. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.08.004>.

4. Al Kayal T., Losi P., Pierozzi S., Soldani G. A new method for fibrin-based electrospun/sprayed scaffold fabrication. *Scientific Reports*. 2020;10(1):5111-5114. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61933-z>.

5. Sousa R. O., Martins E., Carvalho D. N., Alves A. L., Oliveira C., Duarte A. R. C., et al. Collagen from atlantic cod (*gadus morhua*) skins extracted using CO_2 acidified water with potential application in healthcare. *Journal of Polymer Research*. 2020;27(3): 73-81. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02048-x>.

6. Castilho M., Hochleitner G., Wilson W., Rietbergen B., Dalton P. D., Groll J., et al. Mechanical behavior of a soft hydrogel reinforced with three-dimensional printed microfibre scaffolds. *Scientific Reports*. 2018;8(1):1245-1255. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19502-y>.

7. Zhang Q., Wang Q., Lv Sh., Lu J. Comparison of collagen and gelatin extracted from the skins of nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) and channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Food Bioscience*. 2016;13:41-48.

8. Miele D., Catenacci L., Rossi S., Sandri G., Sorrenti M., Terzi A., et al. Collagen/PCL nanofibers electrospun in green solvent by DOE assisted process. An insight into collagen contribution. *Materials (Basel)*. 2020;13(21):4698-4721. <https://doi.org/10.3390/ma13214698>.

9. Cao J., Wang P., Liu Y., Zhu C., Fan D. Double crosslinked HLC-CCS hydrogel tissue engineering scaffold for skin wound healing. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;155:625-635. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.236>.

10. Borrego-González S., Dalby M. J., Díaz-Cuenca A. Nanofibrous gelatin-based biomaterial with improved biomimicry using D-periodic self-assembled atelocollagen. *Biomimetics*. 2021;6(1):20-38. <https://doi.org/10.3390/biomimetics6010020>.

11. Wei X., Zhao Y., Zheng J., Cao Q. Refolding behavior of urea-induced denaturation collagen. *Macromolecular Research*. 2021;29(6):402-410. <https://doi.org/10.1007/s13233-021-9047-y>.

12. Perez-Puyana V., Jiménez-Rosado M., Rubio-Valle J., Guerrero A., Romero A. Gelatin vs collagen-based sponges: evaluation of concentration, additives and biocomposites. *Journal of Polymer Research*. 2019;26(8):190-198. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1863-9>.

13. He L., Li S., Xu C., Wei B., Zhang J., Xu Yu., et al. A new method of gelatin modified collagen and viscoelastic study of gelatin-collagen composite hydrogel. *Macromolecular Research*. 2020;28:861-868. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8103-3>.

14. Carrion B., Souzanchi M. F., Wang V. T., Tiruchinapally G., Shikanov A., Putnam A. J., et al. The synergistic effects of matrix stiffness and composition on the response of chondroprogenitor cells in a 3D precondensation microenvironment. *Advanced Healthcare Materials*. 2016;5(10):1192-1202. <https://doi.org/10.1002/adhm.201501017>.

15. Vedhanayagam M., Anandasadagopan S., Nair B. U., Sreeram K. J. Polymethyl methacrylate (PMMA) grafted collagen scaffold reinforced by PdO-TiO_2 nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;108:110378-110422. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110378>.

16. Jiang H. J., Xu J., Qiu Z.-Y., Ma X.-L., Zhang Z.-Q., Tan X.-X., et al. Mechanical properties and cytocompatibility improvement of vertebroplasty PMMA bone cements by incorporating mineralized colla-

- gen. *Materials (Basel)*. 2015;8(5):2616-2634.
17. Hou J., Ren X., Guan Sh., Duan L., Hui Gao G., Kuai Y., et al. Rapidly recoverable, anti-fatigue, super-tough double-network hydrogels reinforced by macro-molecular microspheres. *Soft Matter*. 2017;13(7):1357-1363. <https://doi.org/10.1039/C6SM02739C>.
18. Wang X., Chen K., Li W., Hao D., Guo P. A paper sizing agent based on leather collagen hydrolysates modified by glycol diglycidyl ether and its compound performance. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;124:1205-1212. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.047>.
19. Wang Q., Cheng X., Li J., Jin H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;321:48-54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.01.011>.
20. Hou J., Jiao Sh., Zhu H., Kumar R. V. Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184(1):154-158. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.11.017>.
21. Wang W., Liang Sh., Bi J., Yu J. C., Wong P. K., Wu L. Lanthanide stannate pyrochlores $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*. 2014;56:86-91. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.048>.
22. Venkataswamy P., Sudhakar Reddy Ch., Gundelboina R., Sadanandam G., Veldurthi N. K., Vithal M. Nanostructured KTaTeO_6 and Ag-doped KTaTeO_6 defect pyrochlores: promising photocatalysts for dye degradation and water splitting. *Electronic Materials Letters*. 2018;14:446-460. <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0055-9>.
23. Guje R., Ravi G., Palla S., Rao K. N., Vithal M. Synthesis, characterization, photocatalytic and conductivity studies of defect pyrochlore $\text{KM}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ (M=Al, Cr and Fe). *Materials Science and Engineering: B*. 2015;198:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.03.010>.
24. Fukina D. G., Suleimanov E. V., Boryakov A. V., Zubkov S. Yu., Koryagin A. V., Volkova N. S., et al. Structure analysis and electronic properties of $\text{ATe}_{4+0.5}\text{Te}_{6+1.5-x}\text{M}^{6+}_x\text{O}_6$ (A=Rb, Cs, M^{6+} =Mo, W) solid solutions with β -pyrochlore structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;293:121787. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121787>.
25. Ali N., Ali F., Khurshid R., Ikramullah, Ali Z., Afzal A., et al. TiO_2 nanoparticles and epoxy- TiO_2 nanocomposites: a review of synthesis, modification strategies, and photocatalytic potentialities. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020;30:4829-4846. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01668-6>.
26. Zhang D., Bi C., Zong Z., Fan Yu. Three different Co(II) metal-organic frameworks based on 4,4'-Bis(imidazolyl)diphenyl ether: syntheses, crystal structure and photocatalytic properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020;30:5148-5156. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01657-9>.
27. Hussain M. Z., Yang Z., Linden B. V. D., Huang Z., Jia Q., Cerrato E., et al. Surface functionalized N-C- TiO_2/C nanocomposites derived from metal-organic framework in water vapour for enhanced photocatalytic H_2 generation. *Journal of Energy Chemistry*. 2021;57:485-495. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.048>.
28. Wang W., Wang X., Gan L., Ji X. All-solid-state Z-scheme $\text{BiVO}_4\text{-Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ heterostructure with prolonging electron-hole lifetime for enhanced photocatalytic hydrogen and oxygen evolution. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021;77:117-125. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.051>.
29. Wang J., Sun S., Zhou R., Li Y., He Z., Ding H., et al. A review: synthesis, modification and photocatalytic applications of ZnIn_2S_4 . *Journal of Materials Science & Technology*. 2021;78:1-19. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.045>.
30. Wang H., Zhang J.-R., Wu X.-F., Wang Ch., Li Ya., Ci L.-J., et al. Study on $\text{Ag}_2\text{WO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanotubes as an efficient photocatalyst for degradation of rhodamine B. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020;30:4847-4857. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01756-7>.
31. Tavakoli-Azar T., Mahjoub A. R., Sadjadi M. S., Farhadyar N., Sadr M. H. Synthesis and characterization of a perovskite nanocomposite of CdTiO_3/S with orthorhombic structure: investigation of photoluminescence properties and its photocatalytic performance for the degradation of congo red and crystal violet under sunlight. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020;30:4858-4875. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01762-9>.
32. Mao W., Zhang L., Wang T., Bai Y., Guan Y. Fabrication of highly efficient $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CuS}$ composite for visible-light photocatalytic removal of organic pollutants and Cr(VI) from wastewater. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2021;15. Article number 52. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1344-8>.
33. Chanu W. C., Gupta A., Singh M. K., Pandey O. P. Group V elements (V, Nb and Ta) doped CeO_2 particles for efficient photo-oxidation of methylene blue dye. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021;31:636-647. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01822-0>.
34. Lobry E., Bah A. S., Vidal L., Oliveros E., Braun A. M., Criqui A., et al. Colloidal and supported TiO_2 : toward nonextractable and recyclable photocatalysts for radical polymerizations in aqueous dispersed media. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016;217(20):2321-2329. <https://doi.org/10.1002/macp.201600150>.
35. Semenycheva L. L., Chasova V. O., Fukina D. G., Koryagin A. V., Valetova N. B., Suleymanov E. V. Synthesis of "polymethyl methacrylate-collagen" graft copolymer, using photocatalyst – complex oxide $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = Polymer Science. Series D*. 2021;

(7):15-23. (In Russian).

36. Semenycheva L., Chasova V., Matkivskaya J., Fukina D., Koryagin A., Belaya T., et al. Features of polymerization of methyl methacrylate using a photocatalyst – the complex oxide $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021;31:3572-3583. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02054-6>.

37. Moad D., Solomon D. *The chemistry of radical polymerization*. Elsevier; 2006. 639 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-044288-4.x5015-8>.

38. Semenycheva L. L., Astanina M. V., Kuznetsova Yu. L., Valetova N. B., Geras'kina E. V., Tarankova O. A. *Method for production of acetic dispersion of high molecular fish collagen*. Patent RF, no. 2567171; 2015. (In Russian).

39. Uromicheva M. A., Kuznetsova Y. L., Valetova N. B., Mitin A. V., Semenycheva L. L., Smirnova O. N. Synthesis of grafted polybutyl acrylate copolymer on fish collagen. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(1):16-25. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-16-25>.

40. Oliveira V. M., Assis C. R. D., Costa B. A. M., Neri R. C. A., Monte F. T. D., Costa Vasconcelos Freitas H. M. S., et al. Physical, biochemical, densitometric and spectroscopic techniques for characterization collagen from alternative sources: A review based on the sustainable valorization of aquatic by-products. *Journal of Molecular Structure*. 2021;1224:129023. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129023>.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Л. Л. Семеньева,

д.х.н., старший научный сотрудник,
заведующая лабораторией нефтехимии,
Научно-исследовательский институт химии,
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
llsem@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3413-2899>

М. А. Уромичева,

аспирант,
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
kozinamarina1@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5046-1230>

В. О. Часова,

младший научный сотрудник лаборатории
нефтехимии,
Научно-исследовательский институт химии,
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
chasova@ichem.unn.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8038-8441>

Д. Г. Фукина,

к.х.н., научный сотрудник лаборатории
технологии высокочистых материалов,
Научно-исследовательский институт химии,
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Lyudmila L. Semenycheva,

Dr. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Head of the Laboratory of Petrochemistry,
Research Institute of Chemistry,
Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,
23, Gagarin Ave., 603022, Nizhny Novgorod,
Russian Federation,
llsem@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3413-2899>

Marina A. Uromicheva,

Postgraduate Student,
Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,
23, Gagarin Ave., 603022, Nizhny Novgorod,
Russian Federation,
kozinamarina1@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5046-1230>

Viktoriya O. Chasova,

Junior Researcher,
Laboratory of Petrochemistry,
Research Institute of Chemistry,
Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,
23, Gagarin Ave., 603022, Nizhny Novgorod,
Russian Federation,
chasova@ichem.unn.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8038-8441>

Diana G. Fukina,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
High-purity Materials Technology Laboratory,
Research Institute of Chemistry,
Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,

им. Н. И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
fukina@ichem.unn.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8375-6863>

А. В. Корягин,

младший научный сотрудник лаборатории
технологии высокочистых материалов,
Научно-исследовательский институт химии,
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
kor-andrey14@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4858-3351>

Н. Б. Валетова,

к.х.н., старший научный сотрудник
лаборатории нефтехимии,
Научно-исследовательский институт химии,
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
nata-bor-2005@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2074-6304>

Е. В. Сулейманов,

д.х.н., профессор,
директор Научно-исследовательского
института химии,
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
suev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9292-4355>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта ин-
тересов.

*Все авторы прочитали и одобрили оконча-
тельный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 08.12.2021.
Одобрена после рецензирования 15.02.2022.
Принята к публикации 28.02.2022.

23, Gagarin Ave., 603022, Nizhny Novgorod,
Russian Federation,
fukina@ichem.unn.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8375-6863>

Andrei V. Koryagin,

Junior Researcher,
High-purity Materials Technology Laboratory,
Research Institute of Chemistry,
Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,
23, Gagarin Ave., 603022, Nizhny Novgorod,
Russian Federation,
kor-andrey14@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4858-3351>

Natal'ya B. Valetova,

Cand. Sci. (Chemistry), Senior Scientist,
Laboratory of Petrochemistry,
Research Institute of Chemistry,
Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,
23, Gagarin Ave., 603022, Nizhny Novgorod,
Russian Federation,
nata-bor-2005@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2074-6304>

Evgenii V. Suleimanov,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Director of the Research
Institute of Chemistry,
Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,
23, Gagarin Ave., 603022, Nizhny Novgorod,
Russian Federation,
suev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9292-4355>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests re-
garding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and ap-
proved by all the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 08.12.2021.
Approved after reviewing 15.02.2022.
Accepted for publication 28.02.2022.