**Cairo University**

**Faculty of Science**
**Department of Chemistry**

# Chemically induced graft copolymerization of some vinyl monomers onto carboxymethyl chitosan

**A Thesis**

**Submitted in Partial Fulfillment of The Requirements for The Master Degree of Science in Chemistry**

**By**

**SOLIMAN MEHAWED ABD EL LATIF SOLIMAN**
**(B. Sc., Cairo University, 2006)**

Department of Chemistry
Faculty of Science
Cairo University
Giza, Egypt
2010

# ABSTRACT

**Name:** Soliman Mehawed Abd El Latif Soliman.

**Title of thesis:** Chemically induced graft copolymerization of some vinyl monomers onto carboxymethyl chitosan

**Degree:** Master thesis, Faculty of Science, Cairo University, 2010.

Carboxymethyl chitosan (CMCh) has been prepared. The degree of its substitution and elucidation of its structure were determined using elemental analyses and FTIR spectroscopy. Chemical modification of CMCh has been done through grafting using three vinyl monomers namely: acrylonitrile (AN), *N*-vinylimidazole (*N*VI) and 4-vinylpyridine (4VP). The kinetic parameters of grafting process included monomer concentration, initiator concentration and reaction temperature and time were studied. The grafting parameters such as the percent graft yield (% G), percent graft efficiency (% GE) and percent homopolymer (% H) were calculated. The optimum conditions for the grafting process for each system were determined. Moreover, the grafted copolymers were characterized for their properties using quantitative FTIR spectroscopy, solubility, X-ray diffraction, thermogravimetric analyses and scanning electron microscopy. Applications of the chemically modified CMCh have been concerned such as dye uptake, swellability, and metal sorption. The grafting modification increases the thermal stability, dye uptake of CMCh and the capacity of metal ions uptake increases after amidoximation of CMCh-g-PAN copolymers. The grafted CMCh copolymers using N-vinylimidazole have shown a good antimicrobial activity.

**Keywords:** Carboxymethyl chitosan; Grafting; Acrylonitrile; Amidoxime; *N*-Vinylimidazole; 4-Vinylpyridine; Dye uptake; Swellability; Antimicrobial activity, Metal uptake; Thermal stability.

**Supervisors:**

**1- Prof. Dr. Magdy Sabaa Wadid Farag.**

**2- Prof. Dr. Nadia Ahmed Mohamed Ahmed.**

**3- Dr. Riham Rashad Mohamed Ali**.

**Prof. Dr. Mohamed M. Shoukry**

**Chairman of the Department of Chemistry**
**Faculty of Science, Cairo University**

# ACKNOWLEDGMENT

*No words can ever express my sincere* gratitude *to* ***Allah*** *who guide, aid and bless me in everything and everywhere in my life.*

The author wishes to express his deepest appreciation to ***Prof. Dr. Magdy W. Sabaa***, Professor of Polymer chemistry, Faculty of Science, Cairo University for suggesting the topic of this work, his supervision, constructive comments and valuable criticism.

The author also wishes to express his deepest gratitude to ***Prof. Dr. Nadia Ahmed Mohamed***, Professor of Polymer chemistry, Faculty of Science, Cairo University, her supervision and continuous encouragement.

The author also wishes to express his grateful and deepest appreciation to ***Dr. Riham Rashad Mohamed***, Lecturer of Polymer Chemistry, Faculty of Science, Cairo University, for her supervision, valuable scientific help during this work and valuable help in preparing the thesis.

The author also wishes to express his appreciation and deepest gratitude to ***Dr. Neveen M. Khalil***, Lecturer of Botany, Faculty of Science, Cairo University, for her assistance and guidance through the biological activity section.

The author is much thankful to **GRCF (*Graduate research challenge fund*) of Faculty of Science, Cairo University** for facilitating the purchase of chemicals and for making the required analyses of the present work.

# مستخلص

**الاسم:** سليمان مهاود عبد اللطيف سليمان **الجنسية :** مصرى

**عنوان الرسالة :** البلمرة المشتركة بالتطعيم المستحثة كيميائيا لبعض مونوميرات الڤينيل علي الكربوكسي ميثيل كيتوزان

**تاريخ وجهة الميلاد:** ٨ / ٨ / ١٩٨٥ – القاهرة

**الدرجة:** الماجستير فى العلوم – كيمياء عضوية (٢٠١٠)

**ملخص البحث:**

تم تحضير الكربوكسي ميثيل كيتوزان وتعيين نسبة مجموعات الكربوكسي التي ادخلت علي مجموعة الهيدروكسيل للكيتوزان وذلك عن طريق التحليل العنصري و التحليل الطيفي بإستخدام الأشعة تحت الحمراء. كما تم التحور الكيميائي للكربوكسي ميثيل كيتوزان عن طريق التطعيم بإستخدام ثلاثة أنواع من مونوميرات الڤينيل وهم: الاكريلونيتريل ، N–ڤينيل إميدازول و ٤– ڤينيل بيريدين.و لقد دُرست العوامل المؤثرة علي عملية التطعيم مثل: تركيز المونومير، تركيز البادئ،درجة حرارة و زمن التفاعل. كما تم دراسة العوامل المؤثرة علي عملية التطعيم مثل النسبة المئوية لناتج التطعيم ، النسبة المئوية لكفاءة التطعيم و النسبة المئوية للبوليمر المتماثل وبذلك فلقد تم تحديد الظروف المثلي لكل نظام علي حده. علاوة علي ذلك، وصَفت خصائص البوليمرات المطعمة بإستخدام التحليل الطيفي بإستخدام الأشعة تحت الحمراء، الذوبانية، حيود الأشعة السينية، التحليل الوزني الحراري والميكروسكوب الماسح الالكتروني. كما تم اجراء بعض التطبيقات علي الكربوكسي ميثيل كيتوزان المطعم مثل: إمتصاص الصبغات المختلفة، معدل الانتفاش و امتصاص ايونات المعادن الثقيلة.

ولقد وجد ان التطعيم يزيد من الثبات الحراري للكربوكسي ميثيل كيتوزان وايضا يزيد من قدرته علي امتصاص الصبغات. كما اثبتت النتائج ان القدرة علي امتصاص ايونات المعادن تزداد بتحور مجموعات النيتريل الي الأميدوكزيم للكربوكسي ميثيل كيتوزان المطعم بالاكريلونيتريل. كما وجد ان نشاط الكربوكسي ميثيل كيتوزان كمضاد للميكروبات يتحسن بتطعيمه بإستخدام بولي ( N– ڤينيل اميدازول).

**الكلمات الدالة:**

الكربوكسي ميثيل كيتوزان ،الاكريلو نيتريل ، الاميدوكزيم ، ٤–ڤينيل بيريدين ، N–ڤينيل اميدازول، التطعيم ، امتصاص الصبغة ، الانتفاش ، نشاط المضاد للميكروبات ، امتصاص المعادن ، الثبات الحراري

**المشرفون:** **التوقيع :**

(١) **أ.د/ مجدى سبع وديد فرج**

(٢) **أ.د / نادية أحمد محمد أحمد**

(٣) **د/ ريهام رشاد محمد على**

يعتمد....

أ.د. محمد محمد شكري

رئيس مجلس الكيمياء

كليه العلوم- جامعه القاهرة

تم تحضير الكربوكسي ميثيل كيتوزان. تعين نسبة مجموعات الكربوكسي التي ادخلت علي مجموعة الهيروكسيل وذلك عن طريق التحليل العنصري و التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء. التعديل الكيميائي للكربوكسي ميثيل كيتوزان عن طريق التطعيم بأستخدام مونوميرات الڤينيل وهم: الاكريلونيتريل ، ن-ڤينيل اميدازول و ٤- ڤينيل بيريدين.دُرست العوامل الم}ثرة علي عملية التطعيم مثل: تركيز المونومير، تركيز البادئ،درجة حرارة و زمن التفاعل. عوامل التطعيم مثل النسبة الئوية لناتج التطعيم ، النسبة الئوية لكفاءة التطعيم و النسبة الئوية للبوليمر المتماثل تم حسابها. عينت الظروف المثلي لكل نظام علي حده. علاوة علي ذلك، وصفت خصائص البوليمرات المطعمة بأستخدام التحليل الطيفي بأستخدام الأشعة تحت الحمراء، الذوبانية، حيود الأشعة السينية، التحليل الوزني الحراري والميكروسكوب الماسح الالكتروني. تم اجراء بعض التطبيقات علي الكربوكسي ميثيل كيتوزان المطعم مثل: امتصاص الصبغة، الانتفاخ و امتصاص المعادن.

وجد ان التطعيم يزيد الثبات الحراري الكربوكسي ميثيل كيتوزان وقدرته علي امتصاص الصبغة. قدرته علي امتصاص المعادن تزداد بالأميدواكزيماشن للكربوكسي المطعم الاكريلونيتريل. وجد ان نشاط الكربوكسي ميثيل كيتوزان المضاد للميكروبات يتحسن بالتطعيم بأستخدام ن- ڤينيل اميدازول.

**CONTENTS**

## List of Figures

**Page no.**

**Part One**: (Graft copolymerization of acrylonitrile onto carboxymethyl chitosan)

**Part Two:** (Graft copolymerization of *N*-vinylimidazole onto carboxymethyl chitosan)



**Part Three: (**Graft copolymerization of 4-Vinylpyridine onto carboxymethyl chitosan**)**

**List of Tables**

**page no.**