

УДК 541.64:541.49:544.6.018.47-036.5

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА С АКРИЛАМИДОМ И ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

*Е. К. ФОМИНА^{1), 2)}, И. А. КЛИМОВЦОВА¹⁾, Е. В. ГРИНЮК^{1), 2)}, М. В. ЛАСМИНСКАЯ²⁾,
Д. Л. КУДРЯВСКИЙ^{1), 2)}, А. А. ФЕДОРЕНКО^{1), 2)}, Д. И. ШИМАН¹⁾, О. В. ЯКИМЕНКО²⁾*

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Синтезированы гибридные гидрогели посредством прививки акриламида к макромолекулам картофельного крахмала по радикальному механизму в водно-полимерных системах. В качестве инициатора полимеризации использовали персульфат аммония, а в качестве сшивающего агента – N,N'-метилен-бис-акриламид. Структура и свойства привитого сополимера крахмала с акриламидом изучена методами фурье-ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и термогравиметрии. Высказано предположение, что центрами прививки полиакриламида к макромолекулам крахмала являются преимущественно первичные атомы углерода полисахарида. Изучено влияние массовых соотношений реагентов на сорбционные и реологические свойства полученных гидрогелей. Проведено химическое модифицирование гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с акриламидом посредством щелочного гидролиза. Установлено влияние гидролиза на сорбционную способность гидрогелей по отношению к ионам тяжелых металлов (на примере ионов Cu(II)).

Ключевые слова: картофельный крахмал; акриламид; привитые сополимеры; сорбция; ионы Cu(II).

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект «Новые методы получения гибридных полимерных суперсорбентов на основе полисахаридов и полиакрилатов», грант № Х22УЗБ-025).

Образец цитирования:

Фомина ЕК, Климовцова ИА, Гринюк ЕВ, Ласминская МВ, Кудрявский ДЛ, Федоренко АА, Шиман ДИ, Якименко ОВ. Получение привитых сополимеров картофельного крахмала с акриламидом и их сорбционные свойства. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:3–14. EDN: BKERFJ

For citation:

Fomina EK, Klimovtsova IA, Grinyuk EV, Lasminskaya MV, Kudryavsky DL, Fedorenko AA, Shiman DI, Yakimenko OV. Synthesis and absorption properties of acrylamide-grafted potato starch. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;1:3–14. Russian. EDN: BKERFJ

Сведения об авторах см. на с. 14.

Information about the authors see p. 14.



SYNTHESIS AND ABSORPTION PROPERTIES OF ACRYLAMIDE-GRAFTED POTATO STARCH

*E. K. FOMINA^{a,b}, I. A. KLIMOVTSOVA^a, E. V. GRINYUK^{a,b}, M. V. LASMINSKAYA^b,
D. L. KUDRYAVSKY^{a,b}, A. A. FEDORENKO^{a,b}, D. I. SHIMAN^a, O. V. YAKIMENKO^b*

^a*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

^b*Belarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

Corresponding author: E. K. Fomina (famina@bsu.by)

Hybrid hydrogels were synthesised by grafting acrylamide onto the macromolecules of potato starch via radical mechanism in water-polymer systems. Ammonium persulfate was used as a polymerisation initiator, and N,N'-methylene-*bis*-acrylamide was used as a crosslinking agent. The structure and properties of acrylamide-grafted starch was studied by FTIR spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetry. It is suggested that the primary carbon atoms of the polysaccharide are the main grafting centers of acrylamide onto starch macromolecules. The effect of reagents mass ratios on sorption and rheological properties of the obtained hydrogels was studied. Chemical modification of hydrogels based on acrylamide-grafted starch was carried out via alkaline hydrolysis, and its effect on the sorption capacity of the hydrogels towards heavy metal ions (Cu(II) ions as an example) was determined.

Keywords: potato starch; acrylamide; graft copolymers; sorption; Cu(II) ions.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project «New methods for producing hybrid polymer superabsorbents based on polysaccharides and polyacrylates», grant No. X22UZB-025).

Введение

Прививочная сополимеризация – один из наиболее простых и эффективных способов химической модификации макромолекул [1]. Главным достоинством прививочной сополимеризации является возможность получения полимерных материалов, сочетающих свойства двух и более различных полимеров, которые часто бывают несовместимы в одной смеси. В отличие от блочных сополимеров линейной структуры создание разветвленных и сшитых структур посредством прививочной сополимеризации может быть осуществлено в условиях радикального инициирования без применения специальных подходов псевдоживой полимеризации. Прививка инициируется за счет образования свободнорадикальных центров на молекулах полимерной основы и (или) прививаемого мономера. В свою очередь, образование свободных радикалов может происходить при воздействии на макромолекулы и (или) молекулы мономера ультрафиолетового, микроволнового, ионизирующего излучения, а также химических инициаторов (азосоединений, пероксидов, пероксосульфатов) [1].

Особый интерес представляют привитые сополимеры полисахаридов, в частности крахмала и акриловых мономеров, которые совмещают свойства природных (биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность) и синтетических (механическая прочность, высокая водопоглощающая способность) полимеров [2]. Высокая гидрофильность привитых сополимеров крахмала с акриловыми мономерами обусловлена наличием большого количества гидрофильных функциональных групп различной природы (гидроксильных, амидных, карбоксильных групп, а также сульфогрупп).

Крахмал является природным полимером с отличными диффузионными свойствами и высокой набухающей способностью. Разновидности крахмалов сильно различаются по структуре, составу и функциональности между собой и внутри одного ботанического сорта, выращенного в разных условиях. Основными углеводными компонентами крахмала выступают амилоза и амилопектин, составляющие примерно 99 % его сухого веса. Крахмалы с разным содержанием амилозы и амилопектина имеют отличающиеся реологические свойства, а также характеризуются различными фазовыми превращениями. Высокое содержание амилозы в крахмале приводит к снижению набухаемости гранул и липкости геля, но повышает упругость геля. Происхождение крахмала оказывает значительное влияние на степень прививки. Крахмал с высоким содержанием амилозы снижает степень прививки акрилонитрила, тогда как при высоком содержании амилопектина степень прививки акрилонитрильных боковых цепей увеличивается [3].

Наиболее предпочтительным видом прививочной сополимеризации акриловых мономеров к цепям крахмала является свободнорадикальная полимеризация, которая позволяет получить сополимеры с высокой молекулярной массой. Скорость полимеризации в основном контролируется химическим составом

мономеров и стабильностью свободных радикалов. Относительно неспецифический характер химических взаимодействий свободных радикалов делает этот процесс одной из самых универсальных форм полимеризации, которая позволяет реагировать свободным макро-радикалам цепей крахмала с широким спектром мономеров или комбинаций мономеров. Различные параметры реакции прививки, такие как время реакции, температура, соотношение крахмала и мономеров, концентрация инициатора и сшивающего агента, влияют на свойства полученных гелей [4; 5].

Гидрогели на основе крахмала могут применяться в качестве высокоэффективных сорбционных материалов, предназначенных для удаления токсичных загрязняющих веществ из водных объектов [6–8]. Привитые сополимеры крахмала с акриловыми мономерами, обладающие разветвленной или слабо-сшитой структурой, используются как матрицы-носители для действующих веществ в агрохимии, фармацевтике и других областях.

Целью данного исследования является изучение влияния концентрации крахмала и акриламида, а также массовых соотношений реагентов в реакционной смеси при проведении радикальной прививочной сополимеризации на сорбционные свойства полученных полимерных гидрогелей по отношению к воде и ионам Cu(II).

Материалы и методы исследования

В работе использовали крахмал картофельный (ГОСТ Р 53876-2010 (Россия)) (рис. 1), акриламид (АА) (*Reanal*, Венгрия). В качестве инициатора радикальной сополимеризации применяли персульфат аммония (ПСА) квалификации «ч. д. а.», сшивающим агентом служил N,N'-метилден-бис-акриламид (МБА) квалификации «ч. д. а.».

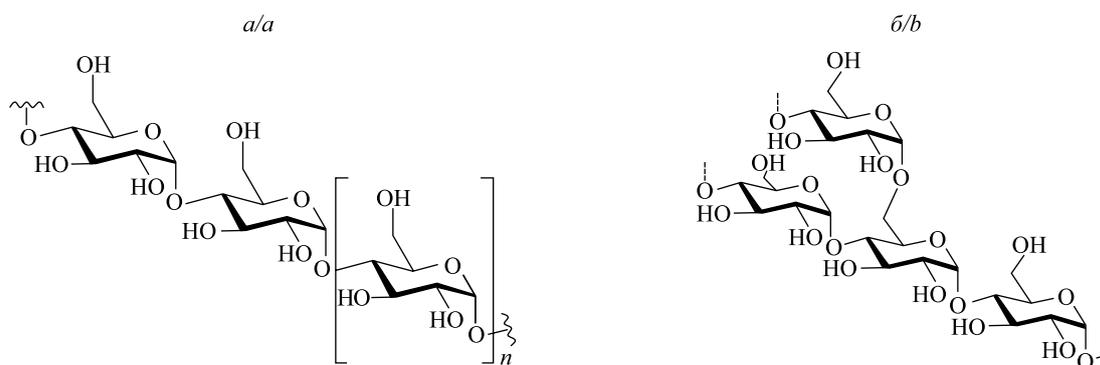


Рис. 1. Структурные формулы амилозы (а) и амилопектина (б) крахмала
Fig. 1. Structures of amylose (a) and amylopectin (b) of starch

Для синтеза привитых сополимеров крахмала с АА в реактор объемом 150 мл последовательно загружали 3 г крахмала и 30 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 75–80 °С в течение 25–30 мин до полной желатинизации крахмала. Затем 3 г АА растворяли в 20 мл воды и добавляли в желатинизированный крахмал, охлажденный до 45–50 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при температуре 45–50 °С. Соотношение крахмала и АА варьировали по массе следующим образом: 1,0 : 0,25; 1,0 : 0,5; 1,0 : 1,0; 1,0 : 2,0. Далее в реакционную смесь вводили предварительно растворенный в 4 мл воды инициатор ПСА в количестве 1 % суммарной массы крахмала и АА. Реакцию прививки проводили при непрерывном перемешивании, поддерживая температуру 50–65 °С в течение 2 ч. Затем вводили сшивающий агент МБА, предварительно растворенный в 5 мл воды, в количестве 1 % суммарной массы крахмала и АА. Реакционную смесь перемешивали при температуре 65–75 °С в течение 1 ч.

Синтезированные сополимеры очищали от непрореагировавшего мономера АА и гомополимера полиакриламида (ПАА), помещая их в дистиллированную воду на трое суток и меняя воду на свежую порцию каждые сутки. Очищенный гидрогель отфильтровывали и сушили до постоянного веса при 60 °С и атмосферном давлении.

В целях увеличения содержания ионогенных групп в привитых цепях ПАА проводили щелочной гидролиз полученных сополимеров. Для этого навески сополимеров массой около 1 г помещали в стаканы с 1 н. раствором гидроксида натрия объемом 25 мл и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 30 мин. После гидролиза гидрогели отмывали от избытка щелочи многократной промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения рН.

Для подтверждения прививки АА к цепям крахмала регистрировали фурье-ИК-спектры порошков крахмала и ПАА марки Alcoflood-254S (*SNF Floerger*, Франция), а также синтезированных сополимеров. Порошки привитых сополимеров получали растиранием высушенных после набухания гидрогелей в фарфоровой ступке. ИК-спектры порошков гидрогелей записывали на фурье-ИК-спектрометре Alpha (*Bruker*, Германия) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (приставка ATR Di) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹ с шагом 2 см⁻¹. Количество сканирований равнялось 24. Порошки состояли из неоднородных по размеру частиц, поэтому нормирование спектров ПАА производилось их делением на площадь реперной полосы (1450 ± 1) см⁻¹ (деформационные колебания (δ) группы CH₂) [9], а нормирование спектров крахмала – их делением на площадь полосы (1150 ± 1) см⁻¹ (валентные асимметричные (ν_a) колебания гликозидной связи С—О—С) [10; 11]. Спектры привитых сополимеров крахмала с АА нормировали их делением на сумму площадей полос (1450 ± 1) см⁻¹ и (1150 ± 1) см⁻¹. Математическую обработку спектров проводили с помощью программ *Omnic* (*Thermo Scientific*, США) и *Origin-2021* (*OriginLab Corporation*, США).

Термический анализ (термогравиметрия (ТГ) с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК)) порошков крахмала (промышленного и предварительно желатинизированного при 80 °С), а также промышленного ПАА марки Alcoflood-254S и привитых сополимеров крахмала с АА осуществляли с использованием синхронного термического анализатора STA449-F3 Jupiter (*Netzsch*, Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота с применением корундового тигля в температурном диапазоне от 25 до 720 °С. Порошки для анализа были изготовлены посредством растирания в фарфоровой ступке образцов полимеров, полученных высушиванием при 60 °С предварительно желатинизированного крахмала, водного раствора ПАА, а также привитых сополимеров крахмала с АА. Навеска образца составляла 2–9 мг. Кривую ДСК, интегральную кривую ТГ и дифференциальную термогравиметрическую кривую (dTГ) обесчитывали при помощи программного обеспечения, предоставленного производителем термического анализатора STA449-F3 Jupiter.

Рентгенограммы порошков крахмала, ПАА, а также порошков привитых сополимеров крахмала с АА регистрировали при комнатной температуре на дифрактометре Empyrean X-ray (*Malvern Panalytical*, Великобритания) в интервале углов 2θ от 5° до 60° с шагом 0,013°, используя излучение CuK_α.

Реологические свойства равновесно набухших в дистиллированной воде гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА изучали с помощью вискозиметра Rheotest RN 5.1 (Германия) в осцилляционном режиме (пластина Р1). Амплитуда колебаний пластины составляла 1 %, диапазон угловых частот – от 6 до 190 рад/с.

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 по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где α – степень набухания, г/г; m – масса набухшего гидрогеля, г; m₀ – масса сухого гидрогеля до набухания, г. Для каждого образца проводилось по три параллельных измерения.

Для определения сорбционной способности гидрогелей по отношению к ионам Cu(II) навески сухих образцов сополимера массой около 60 мг помещали в 100 мл растворов CuSO₄ с концентрациями 0,001; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,025; 0,075; 0,1; 0,125 моль/л и выдерживали в течение 48 ч при комнатной температуре. Затем гель отделяли от раствора фильтрованием и сушили при 60 °С. После сушки гель обрабатывали 40 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты, выдерживали трое суток, а затем отфильтровывали. Полученный фильтрат доводили в мерной колбе 0,2 н. раствором соляной кислоты до 50 мл. При выдерживании гидрогеля в кислой среде в раствор переходили абсорбированные полимером ионы Cu(II), концентрацию которых определяли методом атомно-абсорбционного спектрального анализа на спектрометре ZEE nit-700 (*Analytik Jena*, Германия). Равновесную сорбцию (q_e) рассчитывали в миллиграммах поглощенной меди на грамм полимерного гидрогеля.

Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли стандартными методами математической статистики. Коэффициенты Стьюдента определяли по таблицам при доверительной вероятности p = 0,95.

Результаты и их обсуждение

Синтез привитых сополимеров крахмала с АА, который происходил в присутствии инициатора ПСА и сшивающего агента МБА, сопровождался возрастанием вязкости и потерей текучести водно-полимерных композиций, что свидетельствует о трехмерной («сшитой») структуре полимерных цепей.

В целях подтверждения прививки АА к цепям крахмала регистрировали фурье-ИК-спектры индивидуальных полимеров и очищенных привитых сополимеров (рис. 2). В спектре ПАА (см. рис. 2, *a*) наблюдаются следующие полосы поглощения: 3360 и 3197 см^{-1} (валентные асимметричные и валентные симметричные (ν_s) колебания связей N—H амидной группы (ν_a N—H и ν_s N—H в группе —CONH₂)); 2928 и 2847 см^{-1} (ν_a CH₂ и ν_s CH₂ соответственно); 1665 см^{-1} (амид I (ν_s C=O в группе —CONH₂)) и 1604 см^{-1} (амид II (δ N—H)). Кроме того, в спектре ПАА присутствуют полосы поглощения 1398 см^{-1} (ν_s C=O карбоксильных групп) и 1450 см^{-1} (δ CH₂) [9].

Полосы поглощения в фурье-ИК-спектрах исходного и предварительно желатинизированного крахмала в соответствии с [10; 11] можно отнести к следующим типам колебаний химических связей: валентным колебаниям гидроксильных групп при 3000–3700 см^{-1} ; валентным колебаниям связей C—N пиранозного кольца при 2934 см^{-1} ; валентным асимметричным колебаниям гликозидной связи ν_a C—O—C при 1150 см^{-1} . Полосы 1074 и 1042 см^{-1} относят [10; 11] к колебаниям гидроксильных групп и связей атомов углерода пиранозного кольца с гидроксильными группами. Валентные колебания связей HC—OH и H₂C—OH соответственно 1015 и 995 см^{-1} . Полосу 1637 см^{-1} авторы работы [12] относят к колебаниям гидроксильных групп гидратной воды в аморфных областях крахмала.

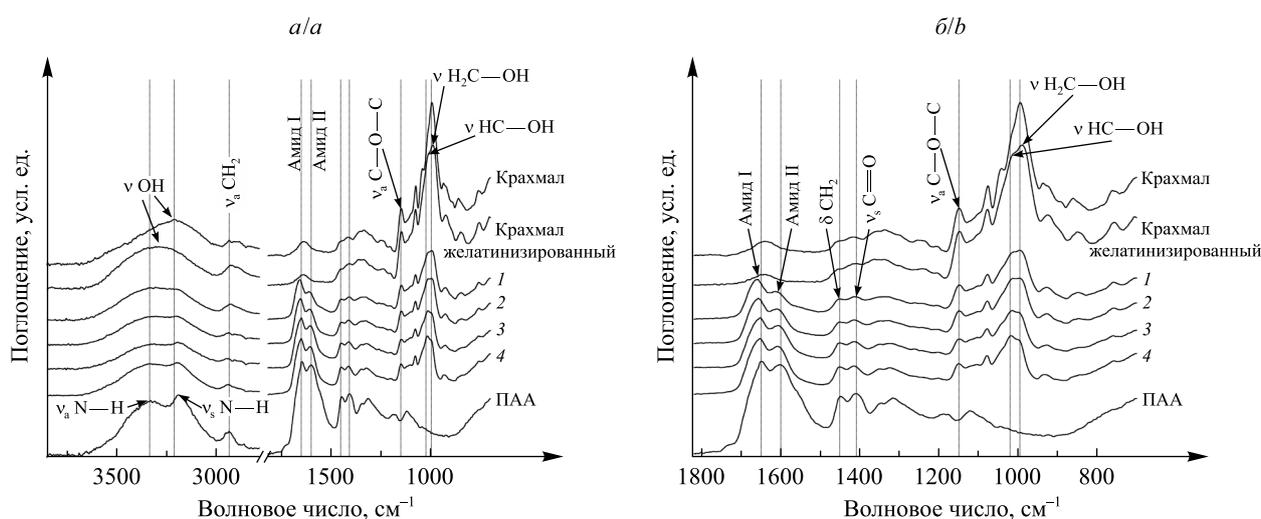


Рис. 2. Фурье-ИК-спектры (*a*) и фрагменты фурье-ИК-спектров в диапазоне 1800–800 см^{-1} (*b*) порошков крахмала, ПАА, а также привитых сополимеров крахмала с АА. Привитые сополимеры крахмала с АА получены при массовых соотношениях крахмала и АА, равных 1,0 : 0,25 (1); 1,0 : 0,5 (2); 1,0 : 1,0 (3); 1,0 : 2,0 (4)

Fig. 2. FTIR spectra (*a*) and fragments of FTIR spectra in the range of 1800–800 см^{-1} (*b*) of starch, polyacrylamide, and acrylamide-grafted starch. The acrylamide-grafted starch was obtained at mass ratios of starch and acrylamide: 1.0 : 0.25 (1); 1.0 : 0.5 (2); 1.0 : 1.0 (3); 1.0 : 2.0 (4)

В фурье-ИК-спектрах привитых сополимеров крахмала с АА (см. рис. 2, кривые 1–4) наблюдаются полосы поглощения, характерные как для ПАА (амид I, амид II), так и для крахмала (валентные колебания гликозидной связи (ν_a C—O—C) при 1150 см^{-1} и валентные колебания связей HC—OH и H₂C—OH при 1015 и 995 см^{-1} соответственно), что подтверждает формирование сополимера. Необходимо отметить, что по сравнению со спектрами индивидуального крахмала в фурье-ИК-спектрах сополимеров с ростом содержания АА в смеси с крахмалом отмечается уменьшение интенсивности полос 1015 и 995 см^{-1} , причем в большей степени полосы 995 см^{-1} валентных колебаний связи H₂C—OH. На основании этого можно предположить, что прививка цепей ПАА преимущественно происходит к атому углерода метиленовых групп, связанных с первичной гидроксильной группой. В работе [13] авторы подтвердили это предположение результатами спектроскопии ЯМР ¹³C. Кроме того, некоторые авторы [14] отмечают, что полосы 1015 и 995 см^{-1} в спектре крахмала чувствительны к изменению его степени кристалличности. По сравнению со спектром исходного промышленного крахмала в спектре желатинизированного крахмала меняется соотношение интенсивности полос 1015 и 995 см^{-1} , а также уширяется расположенная в области 3000–3700 см^{-1} полоса валентных колебаний гидроксильных групп. Изменение степени кристалличности привитых сополимеров крахмала с АА, по сравнению с исходным крахмалом, подтверждается и результатами рентгенофазового анализа.

На дифрактограмме исходного крахмала (рис. 3, кривая 1) наблюдается ряд типичных дифракционных пиков крахмала [15]. Обработка водой при повышенной температуре (желатинизация) приводит к разрушению кристаллической структуры крахмала [16], что отражается на дифрактограмме (рис. 3, кривая 2) как значительное увеличение интенсивности аморфного гало.

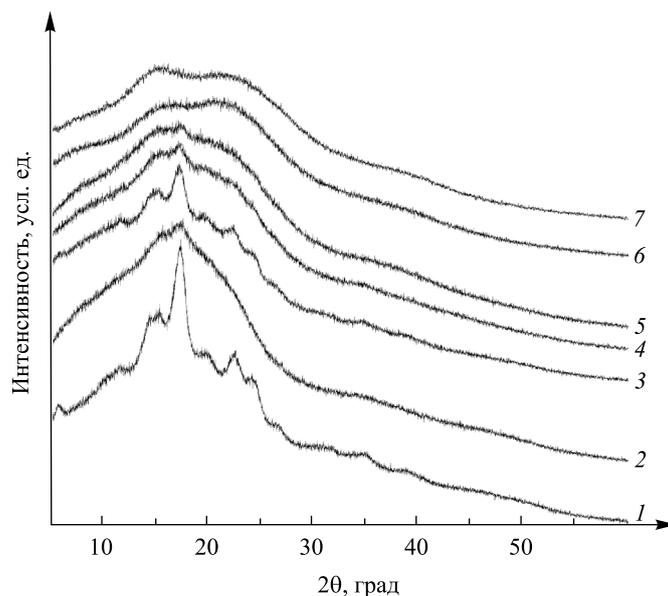


Рис. 3. Дифрактограммы порошков крахмала, ПАА, а также привитых сополимеров крахмала с АА:
1 – крахмал; 2 – крахмал после желатинизации и сушки; 3, 4, 5, 6 – привитые сополимеры крахмала с АА,
полученные при массовых соотношениях крахмала и АА в исходной смеси,
равных 1,0 : 0,25; 1,0 : 0,5; 1,0 : 1,0; 1,0 : 2,0 соответственно; 7 – ПАА

Fig. 3. Diffractograms of starch, polyacrylamide and acrylamide-grafted starch powders:
1 – starch; 2 – starch after gelatinisation and drying; 3, 4, 5, 6 – acrylamide-grafted starch,
obtained at the mass ratios starch and acrylamide in the initial mixture
such as 1.0 : 0.25; 1.0 : 0.5; 1.0 : 1.0; 1.0 : 2.0 respectively; 7 – polyacrylamide

Авторы работы [17] отмечали, что степень кристалличности крахмала незначительно изменялась, когда прививка стирола осуществлялась в водной суспензии крахмала. В нашем случае прививка происходит к цепям амилопектина и амилозы желатинизированного крахмала, и с увеличением степени прививки ПАА к крахмалу интенсивность кристаллических рефлексов полисахарида снижается (рис. 3, кривые 3–6), что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности сополимеров по сравнению с исходным крахмалом. Это объясняется тем, что ПАА является почти аморфным полимером (рис. 3, кривая 7), а также тем, что прививка ПАА к цепям крахмала и сшивание полимерных цепей приводят к уменьшению возможности их упорядочения с образованием кристаллитов.

Термическое разложение и стабильность крахмала зависят от его микроструктуры (содержания амилозы и амилопектина), молекулярной массы, а также условий разложения (открытая или герметичная система) [18]. В открытой системе механизм термического разложения крахмала состоит из трех стадий [18; 19]. Первая стадия – удаление абсорбированной воды, вторая стадия – химическая дегидратация и разложение. Термические реакции, соответствующие второй стадии (конденсация между гидроксильными группами цепей крахмала с образованием эфирных связей и высвобождением молекул воды, а также других низкомолекулярных веществ), начинаются при температуре около 300 °С. На последней стадии (при температурах выше 500–600 °С) преобладают реакции карбонизации, которые сопровождаются формированием ароматических соединений, а при дальнейшем нагревании образуется аморфный углерод.

В открытой системе начальное содержание воды не влияет на температуру разложения крахмала, поскольку вся вода испаряется из образцов до достижения температуры разложения [18]. Из представленных на рис. 4 кривых ТГ и dТГ крахмала (см. рис. 4, кривая 1) и предварительно желатинизированного и высушенного крахмала (см. рис. 4, кривая 2) видно, что максимум температуры разложения цепи макромолекул полисахарида в обоих случаях составляет около 311 °С. Некоторые отличия на кривых ТГ и dТГ наблюдаются в области до 250 °С, в которой при нагревании образцов исходного и предварительно желатинизированного крахмала происходит потеря молекул воды. Для исходного крахмала температурный максимум потери абсорбированной воды на кривой dТГ расположен на отметке 83 °С (образец

теряет около 11 % массы), а для образца предварительно желатинизированного крахмала характерен широкий пик с максимумом на кривой dTG при 124–129 °С, что обусловлено потерей гидратной воды, поскольку при желатинизации происходит разрушение структуры кристаллических областей крахмала и связывание молекул воды с молекулами полисахарида.

Полученные кривые ТГ и dTG ПАА (см. рис. 4, кривая 7) имеют характерные для этого полимера области термического разложения: на первой стадии наблюдается потеря 6 % массы, что обусловлено удалением абсорбированной и гидратной воды. Следующий максимум на кривой dTG (на отметке 241 °С) связан с разложением амидных групп (происходит выделение аммиака), а при 280–460 °С наблюдается деструкция цепи ПАА [20].

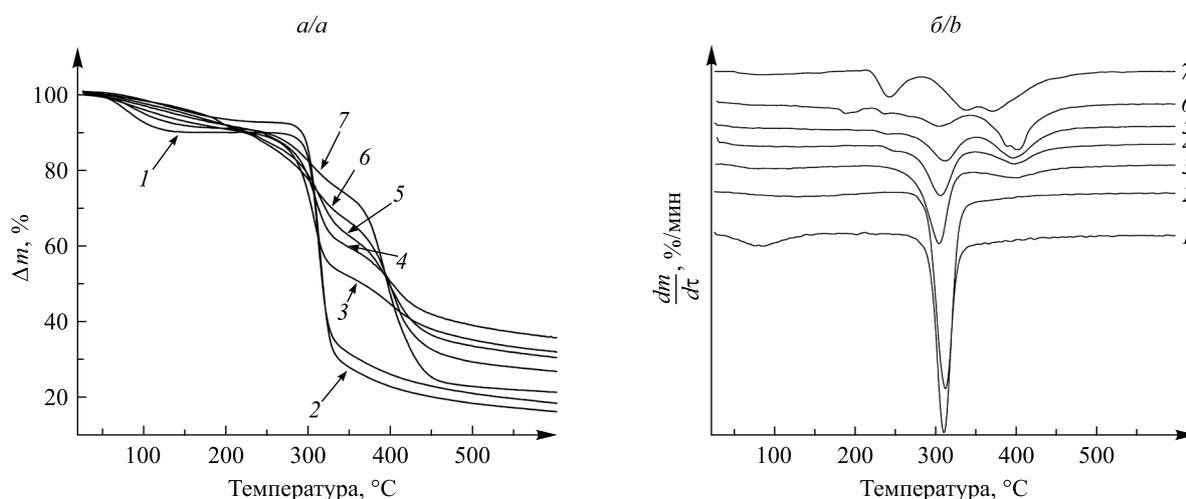


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) термогравиметрические кривые индивидуального крахмала, ПАА и сополимеров крахмала с АА:

1 – крахмал; 2 – крахмал желатинизированный; 3, 4, 5, 6 – привитые сополимеры крахмала с АА, полученные при массовых соотношениях крахмала и АА в исходной смеси, равных 1,0 : 0,25; 1,0 : 0,5; 1,0 : 1,0; 1,0 : 2,0 соответственно; 7 – ПАА

Fig. 4. Integral (a) and differential (b) thermogravimetric curves of individual starch, polyacrylamide, and acrylamide-grafted starch: 1 – starch; 2 – gelatinized starch; 3, 4, 5, 6 – acrylamide-grafted starch obtained at the mass ratios starch and acrylamide in the initial mixture such as 1.0 : 0.25; 1.0 : 0.5; 1.0 : 1.0; 1.0 : 2.0 respectively; 7 – polyacrylamide

Для привитых сополимеров (см. рис. 4, кривые 3–6) максимальная температура разложения цепи полисахарида несколько ниже, чем для исходного крахмала (изменяется от 304 до 311 °С в зависимости от массовых соотношений крахмала и АА в исходной смеси), что отмечалось ранее в работе [21], но в целом прививка ПАА к макромолекулам полисахарида приводит к увеличению термической стабильности сополимера по сравнению с гомополимером. Это выражается, например, в сохранении более высокого процента остаточной массы образца после термического разложения. Кроме того, на кривых ТГ и dTG сополимеров появляется максимум температуры разложения привитых цепей ПАА, причем для сополимера крахмала с АА, полученного при массовых соотношениях 1,0 : 2,0, температурные максимумы разложения цепей привитого ПАА сдвигаются в область более высоких температур и составляют 389 и 401 °С, а температурные максимумы гомополимера ПАА – 341 и 371 °С. Появление на кривых dTG привитых сополимеров максимумов, соответствующих температурам разложения амидных групп и цепей ПАА, и их сдвиг в более высокотемпературную область являются косвенным подтверждением прививки, а возрастание интенсивности этих максимумов свидетельствует об увеличении степени прививки с ростом содержания АА в исходной смеси с крахмалом.

Были изучены водопоглощающая способность (рис. 5, а) и реологические свойства (рис. 5, б) синтезированных привитых сополимеров крахмала с АА в зависимости от массовых соотношений полисахарида и мономера в исходной смеси. Поскольку содержание сшивающего агента МБА во всех композициях крахмала с АА было одинаковым по отношению к суммарной массе полимера и мономера, то основное влияние на набухание полученных гидрогелей оказала степень прививки ПАА к цепям крахмала, которая возрастает с увеличением количества АА в исходной смеси с полисахаридом. Из данных рис. 5, а, видно, что степень набухания гидрогелей возрастает в 10 раз при переходе от привитых сополимеров,

полученных при массовых соотношениях крахмала и АА, равных 1,0 : 0,25, к привитым сополимерам, полученным при массовых соотношениях, равных 1,0 : 2,0, что обусловлено увеличением содержания гидрофильных амидных групп в цепи привитых сополимеров.

Изучение в осцилляционном режиме реологических свойств равновесно набухших в дистиллированной воде гидрогелей показало, что величина комплексной вязкости уменьшается при росте содержания ПАА в привитых сополимерах (см. рис. 5, б). Это обусловлено снижением жесткости набухшего гидрогеля при увеличении содержания в нем жидкой фазы.

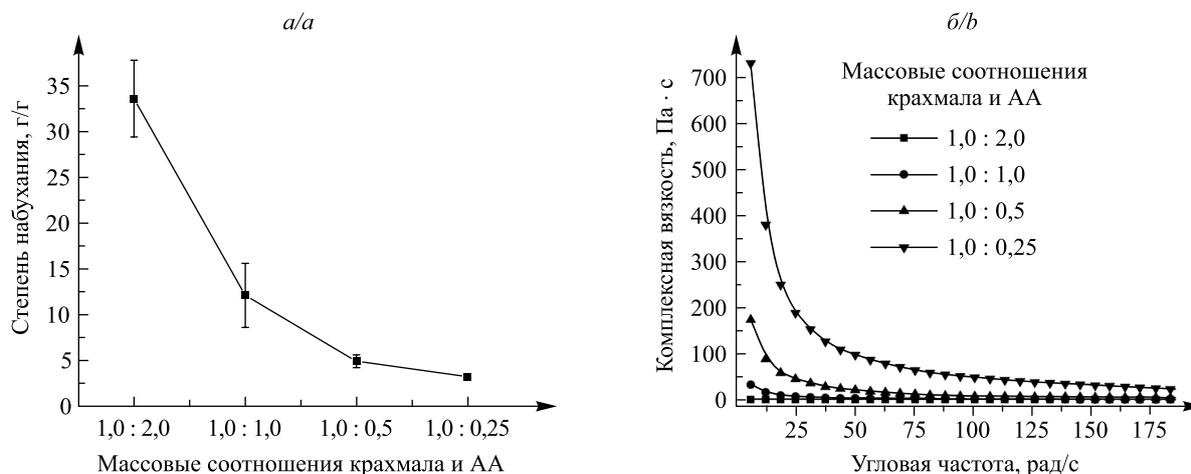


Рис. 5. Степень набухания (а) и комплексная вязкость (б) гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА

Fig. 5. Swelling degree (a) and complex viscosity (b) of hydrogels based on acrylamide-grafted starch

После проведения щелочного гидролиза гидрогелей их степень набухания возростала в 10 раз и более, что обусловлено появлением заряженных карбоксилатных групп в цепях привитого ПАА. По сравнению со спектром немодифицированного привитого сополимера на фурье-ИК-спектрах гидролизованых привитых сополимеров (рис. 6, кривая 2) это отображается как появление новой полосы поглощения, равной $\approx 1550 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_a \text{ C}=\text{O}$ карбоксилатных групп), а также сдвиг и увеличение интенсивности полосы $\approx 1398 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_s \text{ C}=\text{O}$ карбоксилатных групп) (рис. 6, кривая 1).

При набухании модифицированных щелочным гидролизом гибридных гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА в растворах сульфата Cu(II) с различной концентрацией происходит значительное снижение водопоглощения (рис. 7, а), обусловленное взаимодействием карбоксилатных групп привитых цепей с ионами металла, приводящим к уменьшению заряда на макромолекулах. Причем в растворах с высокой концентрацией сульфата Cu(II) снижение степени набухания настолько значительное, что процесс можно обозначить как коллапс [22]. Необходимо отметить, что в большей степени набухание снижается для гидрогелей, полученных щелочным гидролизом привитых сополимеров крахмала с АА, имеющих более высокое содержание АА.

На рис. 7, б, представлены изотермы адсорбции ионов Cu(II) образцами гидролизованых привитых сополимеров крахмала с АА, полученных при исходных массовых соотношениях реагентов в смеси 1,0 : 1,0 и 1,0 : 0,5. Из данных рис. 7, б, видно, что количество сорбированных ионов Cu(II) также больше в случае с сополимером, имеющим более высокое содержание привитого ПАА. Таким образом, сорбция гидрогелями ионов металла из растворов сульфата Cu(II) достигается преимущественно за счет их координации с карбоксильными группами акрилатных звеньев гидролизованых привитых сополимеров. Это подтверждается изменением интенсивности и уширением полос поглощения валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксилатных групп сополимера в фурье-ИК-спектрах гидрогелей после сорбции ими ионов Cu(II) , в то время как каких-либо существенных изменений для полос поглощения, характеризующих связи с гидроксильными группами крахмала, не наблюдается (рис. 6, кривая 3).

В работе [23] отмечается, что ионы многих металлов образуют наиболее устойчивые комплексы с полимерами, содержащими в составе функциональной группы атомы азота и серы, среднее положение по устойчивости занимают комплексы с полимерами, содержащими карбоксильные группы, а комплексы

с полимерами, содержащими гидроксильные функциональные группы, обладают наименьшей устойчивостью. В присутствии более сильного лиганда (карбоксилатных групп привитых цепей ПАА) участие гидроксильных групп крахмала в сорбции ионов Cu(II) незначительно.

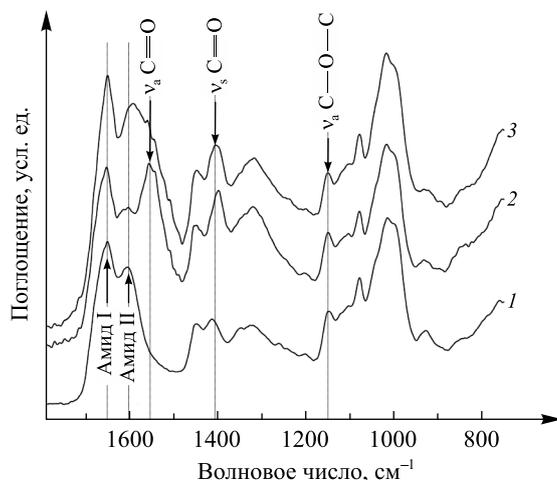


Рис. 6. Фрагменты фурье-ИК-спектров порошков привитых сополимеров крахмала с АА в диапазоне $1800\text{--}800\text{ см}^{-1}$, полученных при массовых соотношениях 1,0 : 1,0: 1 – сополимер крахмала с АА; 2 – сополимер крахмала с АА после щелочного гидролиза; 3 – сополимер крахмала с АА после щелочного гидролиза и сорбции ионов Cu(II)

Fig. 6. Fragments of FTIR spectra of acrylamide-grafted starch powders obtained at a mass ratio of 1.0 : 1.0 in the range of $1800\text{--}800\text{ см}^{-1}$:

1 – acrylamide-grafted starch; 2 – acrylamide-grafted starch after alkaline hydrolysis; 3 – acrylamide-grafted starch after alkaline hydrolysis and sorption of Cu(II) ions

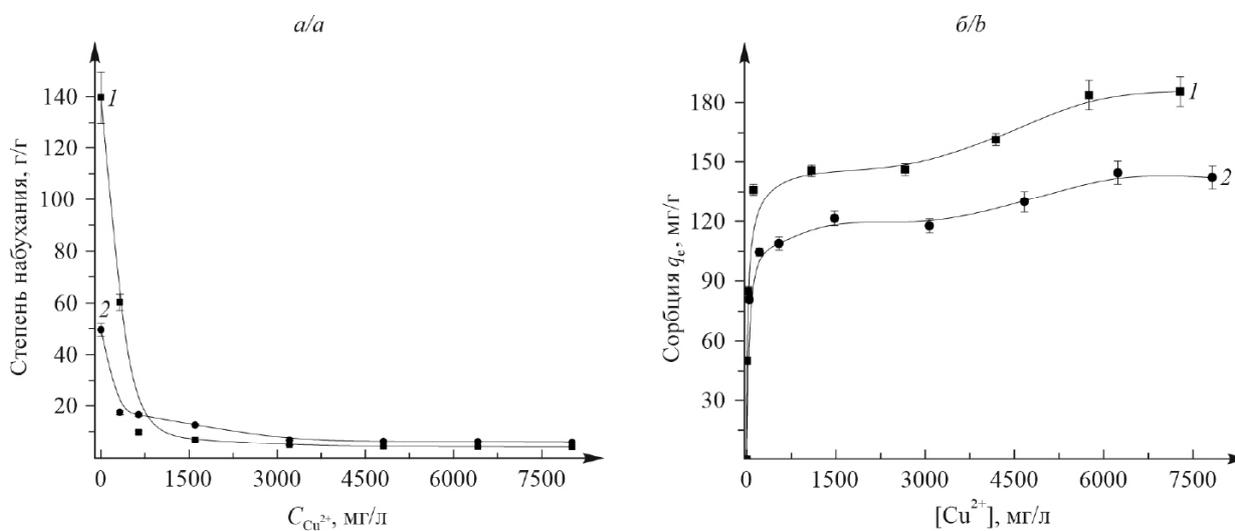


Рис. 7. Степень набухания гидрогелей на основе гидролизованых привитых сополимеров крахмала с АА в растворе сульфата Cu(II) (а) и изотермы адсорбции ионов Cu(II) гидрогелями (б):

$C_{\text{Cu}^{2+}}$ – концентрация ионов Cu(II) в растворе;
 $[\text{Cu}^{2+}]$ – равновесная концентрация ионов Cu(II) в растворе.

Гидрогели после щелочного гидролиза, полученные при массовых соотношениях крахмала и АА:

1 – 1,0 : 1,0; 2 – 1,0 : 0,5

Fig. 7. Swelling degree of hydrogels based on hydrolysed acrylamide-grafted starch in Cu(II) sulfate solution (a) and isotherms of Cu(II) ions adsorption by hydrogels (b):

$C_{\text{Cu}^{2+}}$ – concentration of Cu(II) ions in the solution;
 $[\text{Cu}^{2+}]$ – equilibrium concentration of Cu(II) ions in the solution.

Hydrolysed acrylamide-grafted starch obtained at starch and acrylamide mass ratios:

1 – 1.0 : 1.0; 2 – 1.0 : 0.5

Для определения модели, описывающей взаимодействие между поверхностью гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА и присутствующими в растворе ионами Cu(II) , строили кривые сорбции в координатах уравнений наиболее часто применяемых моделей Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 8, *a* и *б*) [24]. Коэффициенты корреляции образцов гидрогелей, полученных при массовых соотношениях 1,0 : 0,5 и 1,0 : 1,0, составляют соответственно 0,993 и 0,989 в уравнении Ленгмюра и 0,935 и 0,889 в уравнении Фрейндлиха. Исходя из этого, заключили, что для описания процесса сорбции ионов Cu(II) гибридными гидрогелями предпочтительно использовать модель Ленгмюра. Она, как правило, является главной для описания изотерм адсорбции ионов Cu(II) гидрогелями на основе полиакрилата натрия [25], карбоксилированного ПАА [26], а также гибридными гидрогелями на основе привитых сополимеров полисахаридов с акриловыми мономерами [27].

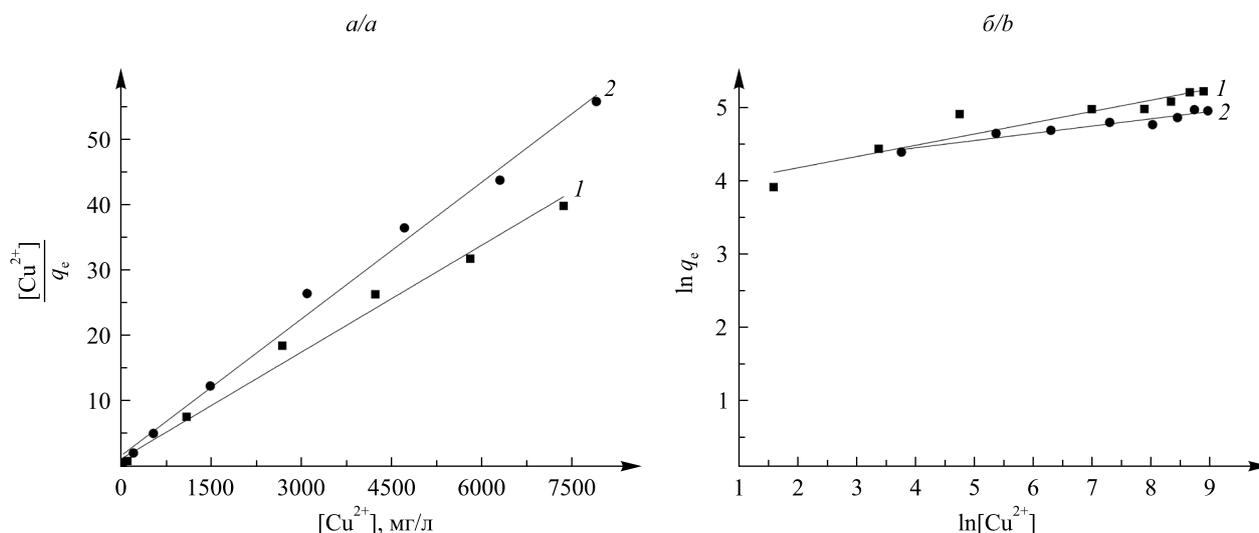


Рис. 8. Графики изотермы адсорбции ионов Cu(II) гидрогелями на основе гидролизованых привитых сополимеров крахмала с АА по модели Ленгмюра (*a*) и по модели Фрейндлиха (*б*): $[\text{Cu}^{2+}]$ – равновесная концентрация ионов Cu(II) в растворе. Сополимеры получены при массовых соотношениях крахмала и АА: 1 – 1,0 : 1,0; 2 – 1,0 : 0,5

Fig. 8. Langmuir adsorption isotherm plot (*a*) and Freundlich adsorption isotherm plot (*b*) for adsorption of Cu(II) ions by hydrogels based on hydrolysed acrylamide-grafted starch: $[\text{Cu}^{2+}]$ – equilibrium concentration of Cu(II) ions in the solution. Copolymers were obtained at mass ratios starch and acrylamide: 1 – 1.0 : 1.0; 2 – 1.0 : 0.5

Кроме того, из уравнения Ленгмюра следует, что максимально достижимая сорбция составляет $(143,7 \pm 4,9)$ мг/г для гидрогелей, полученных при массовых соотношениях крахмала и АА в смеси, равных 1,0 : 0,5, и $(183,8 \pm 7,6)$ мг/г для гидрогелей, полученных при массовых соотношениях крахмала и АА в смеси, равных 1,0 : 1,0 (константы Ленгмюра (K_L) равны 0,0044 и 0,0049 л/мг соответственно). Расчет параметра равновесия показал, что он меньше единицы, т. е. сорбция является благоприятной.

Заключение

Таким образом, в работе синтезированы гибридные гидрогели посредством прививки АА к макромолекулам картофельного крахмала по радикальному механизму в водно-полимерных системах при использовании ПСА в качестве инициатора полимеризации и МБА в качестве сшивающего агента. При переходе от привитых сополимеров, полученных при массовых соотношениях крахмала и АА, равных 1,0 : 0,25 и 1,0 : 0,5, к сополимерам, полученным при соотношениях этих реагентов, равных 1,0 : 1,0 и 1,0 : 2,0, степень кристалличности сополимера снижается, что обусловлено преимущественно аморфной структурой прививаемого ПАА, а также сшиванием его цепей. По сравнению с исходным полисахаридом синтезированные привитые сополимеры крахмала с АА являются термически более стабильными. На основании данных фурье-ИК-спектроскопии высказано предположение, что прививка макромолекул ПАА происходит к первичному атому углерода крахмала. Степень набухания гидрогелей возрастает в 10 раз при переходе от привитых сополимеров, полученных при массовых соотношениях крахмала и АА, равных 1,0 : 0,25, к сополимерам, полученным при соотношениях этих реагентов, равных 1,0 : 2,0, что обусловлено увеличением содержания гидрофильных амидных групп в цепи привитых

сополимеров. В то же время комплексная вязкость гидрогелей уменьшается при возрастании степени прививки ПАА, что, вероятно, связано со снижением жесткости набухшего гидрогеля при увеличении содержания в нем жидкой фазы.

Показано, что адсорбция ионов Cu(II) привитыми сополимерами крахмала с АА, модифицированными щелочным гидролизом, возрастает при увеличении содержания привитого полиакрилата. Для описания изотерм адсорбции наиболее подходящей является модель Ленгмюра. Сорбция является благоприятной и обратимой.

Библиографические ссылки / References

1. Vega-Hernández MÁ, Cano-Díaz GS, Vivaldo-Lima E, Rosas-Aburto A, Hernández-Luna MG, Martínez A, et al. A review on the synthesis, characterization, and modeling of polymer grafting. *Processes*. 2021;9(2):375. DOI: 10.3390/pr9020375.
2. Kumar D, Pandey J, Raj V, Kumar P. A review on the modification of polysaccharide through graft copolymerization for various potential applications. *The Open Medicinal Chemistry Journal*. 2017;11:109–126. DOI: 10.2174/1874104501711010109.
3. Huiyuan L, Dong F, Wang Q, Li Y, Xiong Y. Construction of porous starch-based hydrogel via regulating the ratio of amylopectin/amylose for enhanced water-retention. *Molecules*. 2021;26(13):3999. DOI: 10.3390/molecules26133999.
4. Djordjevic S, Nikolic L, Kovacevic S, Miljkovic M, Djordjevic D. Graft copolymerization of acrylic acid onto hydrolyzed potato starch using various initiators. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2013;57(1–2):55–61. DOI: 10.3311/PPCh.2171.
5. Qiao D, Tu W, Wang Z, Yu L, Zhang B, Bao X, et al. Influence of crosslinker amount on the microstructure and properties of starch-based superabsorbent polymers by one-step preparation at high starch concentration. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;129:679–685. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.02.019.
6. Czarnecka E, Nowaczyk J. Semi-natural superabsorbents based on starch-g-poly(acrylic acid): modification, synthesis and application. *Polymers*. 2020;12(8):1794. DOI: 10.3390/polym12081794.
7. Wu J, Wei Y, Lin J, Lin S. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite. *Polymer*. 2003;44(21):6513–6520. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00728-6.
8. Yahaya S, Adiya ZISG, Adamu SS, Bature HB, Ibrahim IB. Swelling behaviour of starch-g-acrylic acid hydrogel and its potential application in removal of Rhodamine B and alkali blue dyes. *Nigerian Journal of Technological Development*. 2021;18(2):82–91.
9. Murugan R, Mohan S, Bigotto A. FTIR and polarised Raman spectra of acrylamide and polyacrylamide. *Journal of the Korean Physical Society*. 1998;32(4):505–512.
10. Capek P, Drábik M, Turjan J. Characterization of starch and its mono and hybrid derivatives by thermal analysis and FT-IR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010;99:667–673. DOI: 10.1007/s10973-009-0194-1.
11. Fan D, Ma W, Wang L, Huang J, Zhao J, Zhang H, et al. Determination of structural changes in microwaved rice starch using Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. *Starch*. 2012;64(8):598–606. DOI: 10.1002/star.201100200.
12. Ramazan K, Joseph I, Koushik S. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002;50(14):3912–3918. DOI: 10.1021/jf011652p.
13. Bao X, Yu L, Shen S, Simon GP, Liu H, Chen L. How rheological behaviors of concentrated starch affect graft copolymerization of acrylamide and resultant hydrogel. *Carbohydrate Polymers*. 2019;219:395–404. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.05.034.
14. Sun Y, Wu Z, Hu B, Wang W, Ye H, Sun Y, et al. A new method for determining the relative crystallinity of chickpea starch by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*. 2014;108(8):153–158. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.02.093.
15. Schmidt B, Kowalczyk K, Zielinska B. Synthesis and characterization of novel hybrid flocculants based on potato starch copolymers with hollow carbon spheres. *Materials*. 2021;14(6):1498. DOI: 10.3390/ma14061498.
16. BeMiller J, Whistler R. *Starch: chemistry and technology*. 3rd edition. New York: Academic Press; 2009. 879 p.
17. Kaewtatip K, Tanrattanakul V. Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization. *Carbohydrate Polymers*. 2008;73(4):647–655. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.01.006.
18. Liu X, Wang Y, Yu L, Tong Z, Chen L, Liu H, et al. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. *Starch*. 2013;65(1–2):48–60. DOI: 10.1002/star.201200198.
19. Worzakowska M. Thermal behavior, decomposition mechanism and some physicochemical properties of starch-g-poly(benzyl acrylate) copolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;126:531–540. DOI: 10.1007/s10973-016-5603-7.
20. Leung WM, Axelson DE, Van Dyke JD. Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate). *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 1987;25(7):1825–1846. DOI: 10.1002/pola.1987.080250711.
21. Jyothi AN, Sajeev MS, Moorthy SN, Sreekumar J. Effect of graft-copolymerization with poly(acrylamide) on rheological and thermal properties of cassava starch. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;116(1):337–346. DOI: 10.1002/app.31599.
22. Fomina EK, Krul' LP, Grinyuk EV, Yakimenko OV. Effect of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Mn^{2+} ions on the water absorption of polyelectrolyte hydrogels based on polyacrylonitrile fiber hydrolyzate. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014;87(9):1334–1339. DOI: 10.1134/S1070427214090237.
23. Osipova EA. Water-soluble complexing polymers. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*. 1999;8:40–47. Russian.
24. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):2–10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
25. Yu Y, Peng R, Yang C, Tang Y. Eco-friendly and cost-effective superabsorbent sodium polyacrylate composites for environmental remediation. *Journal of Materials Science*. 2015;50(17):5799–5808. DOI: 10.1007/s10853-015-9127-5.
26. He S, Zhang F, Cheng S, Wang W. Synthesis of sodium acrylate and acrylamide copolymer/GO hydrogels and their effective adsorption for Pb^{2+} and Cd^{2+} . *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(7):3948–3959. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00796.
27. Zheng Y, Hua S, Wang A. Adsorption behavior of Cu^{2+} from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels. *Desalination*. 2010;263(1–3):170–175. DOI: 10.1016/j.desal.2010.06.054.

Получена 21.08.2023 / исправлена 15.11.2023 / принята 15.11.2023.
Received 21.08.2023 / revised 15.11.2023 / accepted 15.11.2023.

Авторы:

Елена Константиновна Фомина – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов¹, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета².

Ираида Аркадьевна Климовцова – старший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Евгений Валерьевич Гринюк – кандидат химических наук, доцент; директор¹, доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета².

Марина Вячеславовна Ласминская – соискатель кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета.

Дмитрий Леонович Кудрявский – младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов¹, специалист отдела международного научно-технического сотрудничества и выставочной деятельности Главного управления науки².

Александра Андреевна Федоренко – младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов¹, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета². Научный руководитель – доктор химических наук, профессор С. В. Костюк.

Дмитрий Иванович Шиман – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Олег Владиславович Якименко – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Elena K. Fomina, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes^a and associate professor at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry^b.

famina@bsu.by

Iraida A. Klimovtsova, senior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

klimovtsova@bsu.by

Evgeny V. Grinyuk, PhD (chemistry), docent; director^a and associate professor at the department of radiation chemistry and chemical pharmaceutical technologies, faculty of chemistry^b.

grinyuk@tut.by

Marina V. Lasminskaya, competitor at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry.

lasminskaya@bsu.by

Dmitry L. Kudryavsky, junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes^a and specialist at the department of international scientific and technical cooperation and exhibition activities, Main Directorate of Science^b.

kudryavsky@bsu.by

Aleksandra A. Fedorenko, junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes^a and postgraduate student at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry^b.

sashfedorenko@gmail.com

Dmitri I. Shiman, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

shimand@bsu.by

Oleg V. Yakimenko, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

yakimenkoo955@gmail.com
