

# Wpływ rodzaju środka sieciującego na szczepione kopolimery akryloamidowe skrobi ziemniaczanej i ich właściwości sorpcyjne względem wody oraz kationów $\text{Fe}^{3+}$ i $\text{Cu}^{2+}$

Beata Schmidt<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.5.3](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.5.3)

**Streszczenie:** Otrzymano akryloamidowe kopolimery szczepione skrobi ziemniaczanej o stosunku masowym akryloamidu do kwasu akrylowego równym 2 : 1, sieciowane trzema akrylowymi związkami stosowanymi w różnym stężeniu. Jako inicjator reakcji wykorzystano dichlorowodorek 2,2'-azobis(2-metylopropionamidyny). Kopolimery skrobi scharakteryzowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni, różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz reowiskozymetrycznie. Właściwości sorpcyjne w stosunku do kationów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  analizowano metodą spektrofotometryczną, a w wypadku wody określano w testach wodochłonności i pęcznienia.

**Słowa kluczowe:** superabsorbenty, kopolimery szczepione skrobi, akryloamid, kwas akrylowy, akrylowe środki sieciujące.

## Effect of crosslinking agent on potato starch grafted acrylamide copolymers and their sorption properties for water, $\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Cu}^{2+}$ cations

**Abstract:** Potato starch grafted acrylamide copolymers with weight ratio of acrylamide (AAm) to acrylic acid (AA) of 2 : 1, crosslinked with three acrylic compounds at various concentrations, were prepared. 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride was used as a radical initiator. Starch copolymers were characterized by infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and rheoviscometry. The  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  cations sorption properties were analyzed using spectrophotometric method. Also, water absorption and swelling tests were performed.

**Keywords:** superabsorbents, starch grafted copolymers, acrylamide, acrylic acid, acrylic crosslinking agents.

Skrobia jest polimerem naturalnym i odnawialnym, całkowicie biodegradowalnym [1] materiałem zapasowym roślin. Stanowi korzystną, nieszkodliwą dla środowiska alternatywę dla materiałów syntetycznych otrzymywanych z surowców ropopochodnych. Ponadto, ze względu na dostępność, niską cenę i możliwość względnie łatwej jej modyfikacji, jest obiektem zainteresowania naukowców [2–5]. Skrobię można wykorzystywać w przemyśle tworzyw polimerowych w charakterze komonomeru, składnika mieszanin i kompozytów.

Skrobię można modyfikować chemicznie, fizycznie i enzymatycznie, w sposób ciągły metodą reaktywnego wytłaczania [6–9] lub okresowy w reaktorze [10–13]. Cui [14] stwierdził, że zmianę struktury biopolimerów i ich właściwości najskuteczniej osiąga się dzięki modyfikacji chemicznej. Taką modyfikację w wypadku skrobi można

prowadzić na wiele sposobów, np. sieciowania, estryfikacji, eteryfikacji lub utleniania.

Sieciowanie skrobi to powszechna metoda jej modyfikacji [15–18], wpływająca przede wszystkim na poprawę właściwości sorpcyjnych. Z tego względu skrobia jest jednym z najbardziej obiecujących materiałów do wytwarzania sorbentów polimerowych. W wyniku sieciowania cząsteczek skrobi zwiększa się jej wytrzymałość mechaniczna, napęczniałe granule pozostają nienaruszone, co zapobiega utracie lepkości i zapewnia odporność na ścinanie mechaniczne [14]. Efekt sieciowania zależy m.in. od rodzaju skrobi, jej pochodzenia, zastosowanego środka sieciującego i jego stężenia, czasu reakcji oraz użytego inicjatora [3, 6].

Celem pracy było otrzymanie w reakcji wolnorodnikowej sieciowanych kopolimerów skrobi szczepionych akryloamidem i kwasem akrylowym (przy dwukrotnie większej zawartości grup amidowych niż karboksylowych) oraz określenie wpływu użytych akrylowych środków sieciujących na właściwości sorpcyjne wytworzonych potencjalnych skrobiowych superabsorbentów.

<sup>1)</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, e-mail: Beata.Schmidt@zut.edu.pl

tów względem wody oraz kationów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ . Badano wpływ rodzaju środka sieciującego i jego stężenia oraz czasu sorpcji na właściwości uzyskanych materiałów, a wyniki porównano z wcześniej publikowanymi, dotyczącymi akryloamidowych kopolimerów skrobi otrzymanych w reakcji reaktywnego wytłaczania [6, 19, 20].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Do syntezy sieciowanych akryloamidowych kopolimerów szczepionych skrobi użyto: akrylamidu (AAM, ~ 99 %, Sigma Aldrich), kwasu akrylowego (AA, ~ 98 %, Fluka Chemica) i skrobi ziemniaczanej (Nowamyl S.A., Polska); inicjatora – dichlorowodoru 2,2'-azobis(2-metylopropionamidy) (AAPH, 97 %, Sigma Aldrich); środków sieciujących (ŚS) – czterofunkcyjnego *N,N'*-metylenobisakrylamidu [MBA, 99 % ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}$ )<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Sigma Aldrich], mieszaniny sześciofunkcyjnego triakrylanu pentaerytrytu ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$ ) i ośmiofunkcyjnego tetraakrylanu pentaerytrytu ( $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$ ) (PETIA, CYTEC) oraz środka o nazwie handlowej EBECRYL 40 (CYTEC).

### Otrzymywanie usieciowanych kopolimerów skrobiowo-akryloamidowych

Usieciowane akryloamidowe kopolimery skrobi syntetyzowano w czteroszynowym reaktorze szklanym zaopatrzonym w płaszcz grzejny, mieszadło, termoparę, chłodnicę oraz doprowadzenie gazu obojętnego (azotu). Na pierwszym etapie syntezy kleikowano skrobię ziemniaczaną. W tym celu 10,0 g skrobi z 200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej umieszczano w reaktorze, mieszano i ogrzewano w temp.  $85 \pm 3$  °C w ciągu 30 min. Podczas ogrzewania zawiesiny skrobi następuje rozrywanie wiązań wodorowych między łańcuchami amylozy, stanowiącymi fragmenty krystaliczne ziarna skrobiowego, a cząsteczki wody tworzą nowe połączenia wodorowe z uwolnionymi łańcuchami tego sacharydu. Rezultatem kleikowania zawiesiny ziaren skrobi jest wzrost jej klarowności i lepkości oraz przejście w zol. Po procesie kleikowania zawartość reaktora schładzano do temp.  $25 \pm 2$  °C. Następnie, ciągle mieszając, wkraplano uprzednio przygotowany roztwór monomerów akrylowych i wybranego środka sieciującego oraz wodny roztwór inicjatora (1 % mas. AAPH), po czym całość ogrzewano do temp.  $42 \pm 2$  °C, syntezę prowadzono przez 3,5 h. Szczepione kopolimery akryloamidowe skrobi wytrącano w nadmiarze acetonu, filtrowano pod zmniejszonym ciśnieniem, suszono i rozdrabniano w młynku nożowym.

Wszystkie syntezy przeprowadzono z zastosowaniem 1 % mas. (względem skrobi) roztworu AAPH, stałej, równej 250 cm<sup>3</sup> ilości wody w układzie oraz 10 g skrobi ziemniaczanej. Monomery akrylowe (AAM i AA) w stosunku masowym 2 : 1 używano przy stałym stosunku moliowym monomerów akrylowych do skrobi 0,3 : 1. Środki

sieciujące wprowadzono do mieszaniny reakcyjnej w ilości odpowiadającej stężeniom od 0,2 % mas. do 1,0 % mas. w odniesieniu do skrobi.

### Metody badań

Wszystkie testy sorpcyjne: wodochłonności, pęcznienia, sorpcji kationów miedzi(II) oraz kationów żelaza(III) z roztworów wodnych przeprowadzono na sproszkowanym materiale uzyskanym po przesianiu rozdrobnionego kopolimeru skrobi przez zestaw sit wibracyjnych. Do badań wydzielono frakcję proszkową o średnicy ziaren poniżej 0,3 mm. Przed przystąpieniem do badań sorpcyjnych za pomocą wagosuszarki RadWag oznaczano wilgotność materiałów, a wyniki uwzględniono w obliczeniach wodochłonności.

– Właściwości sorpcyjne względem wody akryloamidowych kopolimerów skrobi określano z zastosowaniem próbek o masie  $0,50 \pm 0,02$  g. Wodochłonność oznaczano, umieszczając naważki materiału w 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej w temperaturze pokojowej. Po upływie 30 min całość filtrowano i ważono. Oceny pęcznienia dokonywano na podstawie pomiarów objętości materiału poddanego działaniu wody w cylindrach miarowych w ciągu 30 min. Wodochłonność i pęcznienie obliczano wg wzoru ogólnie przyjętego w literaturze [6]. Testy wodochłonności i pęcznienia przeprowadzono na 3 próbkach tego samego materiału, a wyniki uśredniono.

– Badanie sorpcji kationów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  ze środowiska wodnego przez szczepione kopolimery skrobi prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [19]. Naważki sorbentów wynosiły 0,4 g, wyjściowe stężenia kationów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  w roztworach siarczanów(VI) wynosiły, odpowiednio, 50 mg/dm<sup>3</sup> i 100 mg/dm<sup>3</sup>. Roztwór wyjściowy (100 cm<sup>3</sup>) z sorbentem polimerowym każdorazowo mieszano magnetycznie przez 1 h, w tym czasie co 10 min pobierano próbki do analizy. Zmiany w czasie absorbancji roztworów barwnych jonów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  oznaczano spektrofotometrycznie (aparat UV-9000, BioSens), stosując długość fali: 480 nm w wypadku roztworów jonów  $\text{Fe}^{3+}$  oraz 608 nm – jonów  $\text{Cu}^{2+}$ . Dodatkowo stężenia badanych kationów metali oznaczano kontrolnie metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (Hitachi Z-2000).

– Analizę jakościową akryloamidowych kopolimerów skrobi z różnymi środkami sieciującymi prowadzono metodami spektroskopii w podczerwieni FT-IR (aparat Nexus FTIR firmy Thermo Nicolet Corp. USA z przystawką Golden Gate ATR i oprogramowaniem OMNIC) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC (aparat Q100 firmy TA Instruments USA): naważki 5–6 mg, atmosfera azotu, szybkość przepływu 50 cm<sup>3</sup>/min, zakres analizowanej temperatury -10–250 °C, szybkość ogrzewania 10 °C/min.

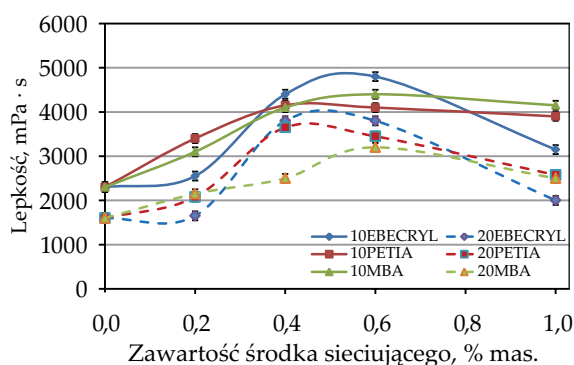
– Lepkość mieszanin poreakcyjnych oznaczano przy użyciu reometru firmy Brookfield (model DV III Rheometer V2.0 HB PC-Steuerung) metodą stożek-płytki (stożek CP-42 o zakresie pomiarowym 20,48–512 000 mPa · s),

z zastosowaniem dwóch wartości prędkości ścinania 10 i 20 obr./min.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzono serię polimeryzacji wolnorodnikowych w środowisku wodnym (proces okresowy) z zastosowaniem stałych parametrów procesu: ilości skrobi, monomerów akrylowych, wody i inicjatora AAPH, stosunku masowego AAm : AA równego 2 : 1, temperatury procesu oraz szybkości mieszania. W kopolimeryzacji użyto rozmaite środki sieciujące w różnej ilości: 0,2 % mas., 0,4 % mas., 0,6 % mas. i 1,0 % mas. Warunki reakcji dobrano tak, aby można było porównać właściwości sorpcyjne otrzymanych akryloamidowych kopolimerów skrobi (skr-2AAm1AA) z właściwościami ich odpowiedników, uzyskanych w wyniku reaktywnego wytlaczania (proces ciągły) [6, 19, 20].

Lepkość mieszanin poreakcyjnych w zależności od rodzaju i ilości użytego środka sieciującego oraz wartości prędkości obrotowej wrzeczona pomiarowego (10 i 20 obr./min) przedstawiono na rys. 1. W każdym wypadku zwiększenie szybkości ścinania powodowało zmniejszenie lepkości wodnych układów skr-2AAm1AA–środek sieciujący (typowe właściwości cieczy nienewtonowskich, pseudoplastycznych) [21]. Lepkość akryloamidowego kopolimeru skrobi sieciowanego MBA (0,6 % mas.) mierzona przy prędkości ścinania 10 obr./min wynosiła 4400 mPa · s (rys. 1, 10MBA), a przy prędkości 20 obr./min o 1200 mPa · s mniej (rys. 1, 20MBA). Lepkość kopolimeru sieciowanego za pomocą EBECRYL zmniejszyła się z 4800 mPa · s (10EBECRYL) do 3800 mPa · s (20EBECRYL), a kopolimeru sieciowanego przy użyciu PETIA z 4100 mPa · s (10PETIA) do 3450 mPa · s (20PETIA). Większa szybkość ścinania wodnych kopolimerów skrobi prawdopodobnie



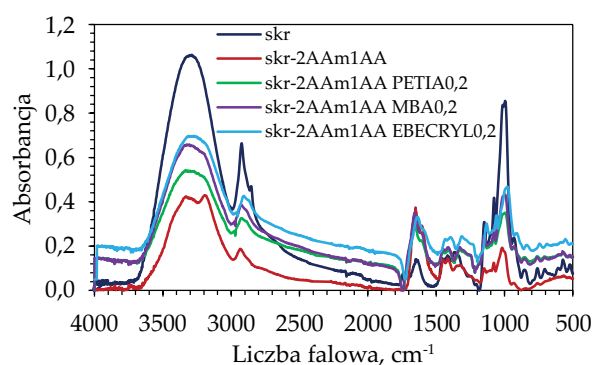
Rys. 1. Lepkość mieszanin poreakcyjnych akryloamidowych kopolimerów skrobi (stosunek masowy AAm : AA równy 2 : 1) w zależności od rodzaju i ilości środka sieciującego

Fig. 1. Results of viscosity measurements of post-reaction mixtures of acrylamide starch copolymers (weight ratio of AAm to AA equal to 2 : 1) depending on the type and amount of cross-linking agent

nie może powodować ściśnięcie i/lub rozrywanie łańcuchów poliakryloamidowych [21].

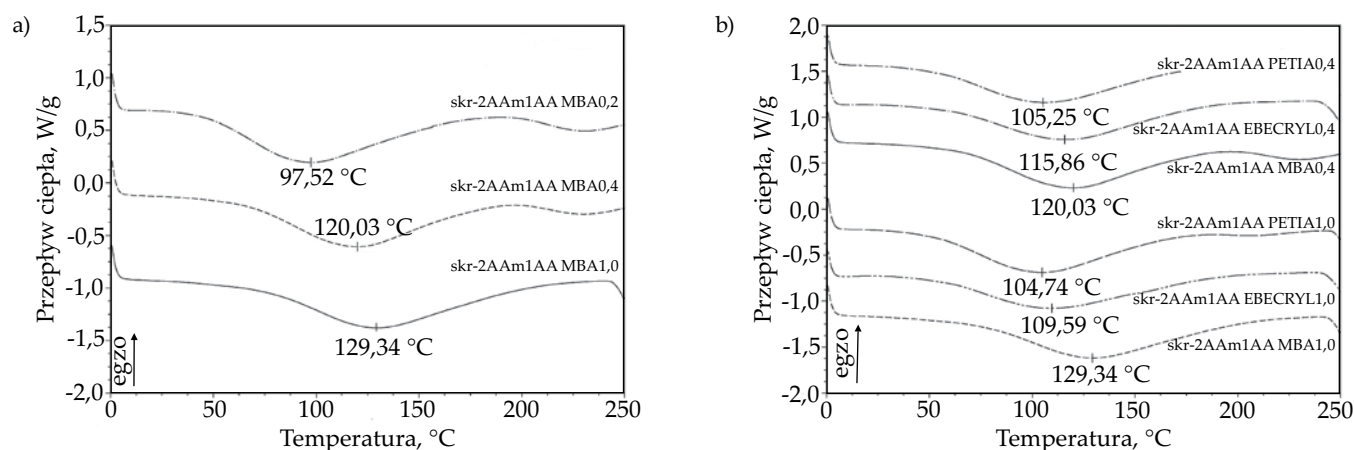
Wszystkie poreakcyjne mieszaniny badanych kopolimerów skrobi wykazują zwiększenie lepkości wraz ze wzrostem zawartości środka sieciującego (0,6 % mas.), a następnie jej zmniejszenie przy zawartości 1 % mas. Cui [14] i Chantaro [22] zaobserwowali podobny efekt, który może wynikać zarówno z większej gęstości użytego środka sieciującego niż gęstość monomerów, jak i z utraty zdolności pęcznienia skrobi wraz z rosnącym udziałem środka sieciującego w układzie [5].

Skuteczność przeprowadzonej chemicznej modyfikacji skrobi potwierdzono metodą spektroskopii w podczerwieni FT-IR. Na rys. 2 przedstawiono widma akryloamidowych szczepionych kopolimerów skrobi sieciowanych za pomocą MBA, PETIA i EBECRYL (w ilości 0,2 % mas.) i, w celach porównawczych, naturalnej skrobi ziemniaczanej oraz kopolimeru skr-2AAm1AA bez dodatku środka sieciującego. Otrzymano typowe widmo FT-IR skrobi zawierające szerokie pasmo w zakresie długości fali 3650–3000 cm<sup>-1</sup> wskazujące na obecność grup OH (drżania rozciągające) oraz przy 2900 cm<sup>-1</sup> odpowiadające drżaniom rozciągającym grupy C-H i symetrycznym CH<sub>2</sub> [23], ponadto, charakterystyczne dla skrobi trzy piki pochodzące od drgań rozciągających C-O-C (1160, 1080 i 1015 cm<sup>-1</sup>). Widmo kopolimeru skr-2AAm1AA bez środka sieciującego zawiera wszystkie piki typowe dla skrobi oraz dodatkowe pasma reprezentatywne dla grup -CONH<sub>2</sub>, pochodzące od akryloamidu (3400, 1650 i 1600 cm<sup>-1</sup>, odpowiednio, od drgań rozciągających N-H, C=O i zginających N-H) [24], dodatkowo ostry pik ok. 1650 cm<sup>-1</sup> pochodzący od drgań grupy COO-, właściwej dla kwasu akrylowego [25]. W widmach usieciowanych kopolimerów skr-2AAm1AA można wyróżnić pasma charakterystyczne dla wszystkich komonomerów, ale o mniejszej intensywności, np. pasma przy długości fal ok. 3400 cm<sup>-1</sup> i 2900 cm<sup>-1</sup>.



Rys. 2. Widma FT-IR akryloamidowych kopolimerów skrobi sieciowanych 0,2 % mas. MBA, PETIA i EBECRYL, kopolimeru skrobi bez środka sieciującego (skr-2AAm1AA) i naturalnej skrobi ziemniaczanej (skr)

Fig. 2. FT-IR spectra of acrylamide starch copolymers cross-linked with 0.2 wt % MBA, PETIA and EBECRYL, starch copolymer without crosslinking agent (skr-2AAm1AA) and natural potato starch (skr)



Rys. 3. Termogramy akryloamidowych kopolimerów skrobi sieciowanych: a) MBA w ilości 0,2 % mas., 0,4 % mas. i 1,0 % mas., b) MBA, PETIA i EBECRYL w ilości 0,4 % mas. i 1,0 % mas.

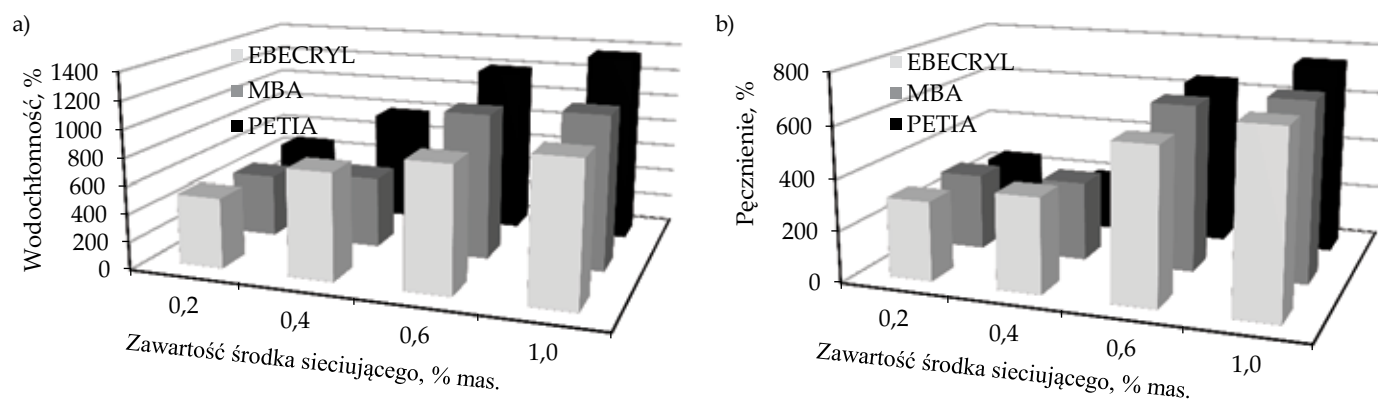
Fig. 3. DSC thermograms of acrylamide starch copolymers crosslinked with: a) MBA in an amount of 0.2, 0.4 and 1.0 wt %, b) MBA, PETIA and EBECRYL in an amount of 0.4 and 1.0 wt %

Temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) skrobi oraz szczepionych kopolimerów skrobi można określić na podstawie pierwszego endotermicznego przejścia zarejestrowanego na termogramach DSC [26, 27]. Rysunek 3 przedstawia termogramy DSC akryloamidowych kopolimerów skrobi usieciowanych za pomocą różnej ilości MBA (rys. 3a) lub przy użyciu trzech środków sieciujących MBA, PETIA i EBECRYL w ilości 0,4 % mas. i 1,0 % mas. (rys. 3b). Zwiększenie udziału środka sieciującego w układzie skutkuje przesunięciem charakterystycznego piku przejścia fazowego w kierunku wyższej temperatury (rys. 3a), spowodowanym usztywnieniem łańcuchów polimerów. Na rys. 3b jest widoczny wpływ rodzaju użytego środka sieciującego na charakterystyczną temperaturę piku. Najlepszym środkiem sieciującym okazał się MBA (120 °C – 0,4 % mas. i 129 °C – 1,0 % mas.), a najgorszym PETIA (105 °C – 0,4 % mas. i 104,7 °C – 1,0 % mas.). W wypadku reaktywnego wytłaczania [20] kolejność była odwrotna.

Wyniki badań wodochłonności (rys. 4a) i pęcznienia (rys. 4b) szczepionych kopolimerów skrobi wykazują ich aplikacyjny potencjał. Uwzględniana w obliczeniach wil-

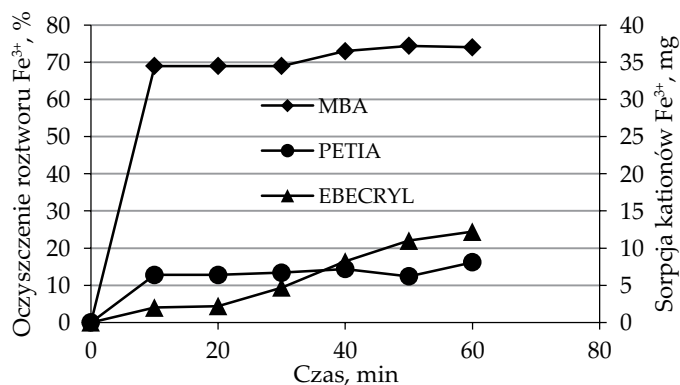
gotność próbek zawierała się w przedziale 4–8 % mas. Największe wartości wodochłonności i pęcznienia zaobserwowano w wypadku zastosowania środka sieciującego PETIA: chłonność wody kopolimerów skrobi wynosiła 1360 % mas. a pęcznienie 760 % obj. Uzyskane wyniki odnoszące się do kopolimerów sieciowanych środkami PETIA i EBECRYL, są analogiczne do wyników odpowiadających ekstrudatom skrobi [6]. Natomiast kopolimery skrobi sieciowane MBA, zsyntetyzowane metodą okresową, charakteryzują się znacznie lepszymi wodochłonnością i pęcznieniem niż ich odpowiedniki wytworzone metodą reaktywnego wytłaczania. Chłonność wody kopolimeru skr-2AAm1AA MBA wynosiła 1050 % mas. (ekstrudat 660–710 % mas. [6]), a pęcznienie – 650 % obj. (ekstrudat 450 % obj. [6]). Stwierdzono, że otrzymane kopolimery skrobi mogą być stosowane jako potencjalne superabsorbenty.

Na podstawie uzyskanych wyników oceniano efektywność absorpcji kationów  $Fe^{3+}$  (rys. 5) i  $Cu^{2+}$  (rys. 6) przez wybrane kopolimery skrobi. Analizowano wpływ czasu kontaktu sorbenta z roztworem kationów metali na stopień jego oczyszczania w zależności od użytego środ-



Rys. 4. Zależność: a) chłonności wody, b) pęcznienia w wodzie akryloamidowych kopolimerów skrobi sieciowanych MBA, PETIA i EBECRYL od ilości użytego środka sieciującego

Fig. 4. Dependence of: a) water sorption, b) swelling in water for acrylamide starch copolymers crosslinked with MBA, PETIA and EBECRYL on the amount of crosslinking agent



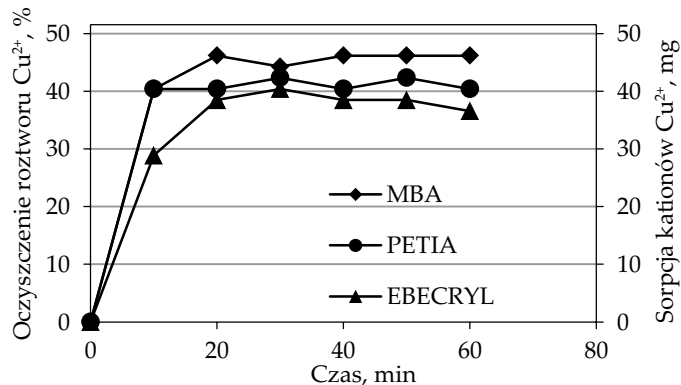
Rys. 5. Zależność stopnia oczyszczenia roztworu wodnego i sorpcji kationów  $\text{Fe}^{3+}$  przez kopolimery skrobi sieciowane MBA, PETIA i EBECRYL w ilości 0,6 % mas. od czasu kontaktu roztworu z sorbentem

Fig. 5. Dependence of purification degree of aqueous solution and  $\text{Fe}^{3+}$  cation sorption for starch copolymers crosslinked with MBA, PETIA and EBECRYL in an amount of 0.6 wt % on the solution-sorbent contact time

ka sieciującego. Stwierdzono, że najefektywniejszym sorbentem jonów  $\text{Fe}^{3+}$  był kopolimer skrobi sieciowany MBA, próbka o masie 0,4 g absorbowała 37 mg  $\text{Fe}^{3+}$ , oczyszczając wyjściowy roztwór z kationów żelaza w 74 % (rys. 5). Zawartość jonów  $\text{Fe}^{3+}$  zdecydowanie zmniejszyła się już po 10 min kontaktu z sorbentem skr-2AAm1AA MBA. W warunkach dużego wyjściowego stężenia jonów metali w roztworze występuje efekt nasycenia, przejawiający się ciągłym zmniejszaniem skuteczności sorpcji. Akryloamidowe kopolimery skrobi sieciowane środkami PETIA i EBECRYL wykazywały niewielkie w porównaniu z MBA zdolności do wychwytywania kationów  $\text{Fe}^{3+}$ . Sorpcja kationów  $\text{Fe}^{3+}$  wynosiła, odpowiednio, ok. 8 mg i 12 mg ze 100  $\text{cm}^3$  roztworu. Sorpcja  $\text{Fe}^{3+}$  przez skr-2AAm1AA PETIA stabilizowała się już po pierwszych 10 min kontaktu z sorbentem, natomiast w wypadku skr-2AAm1AA EBECRYL oczyszczanie roztworu z jonów  $\text{Fe}^{3+}$  trwało ok. 60 min.

Skrobia ziemniaczana adsorbuje jony  $\text{Fe}^{3+}$  głównie w wyniku tworzenia klastrów metali, ale duża zawartość grup, np. COOH [28], sprzyja tworzeniu indywidualnych kompleksów. W wypadku sorpcji  $\text{Fe}^{3+}$  przez akryloamidowe szczepione kopolimery skrobi ziemniaczanej (w cząsteczce są obecne grupy karboksylowe i amidowe) następuje również kompleksowanie jonów. Ponadto, udział monomeru akryloamidowego w kopolimerze zwiększa jego stopień pęcznienia, co dodatkowo sprzyja interakcji między aktywnymi grupami a jonami metali [29].

Stwierdzono, że najlepszym sorbentem jonów  $\text{Cu}^{2+}$  z roztworów wodnych był również kopolimer sieciowany MBA (rys. 6). Sorpcja kationów wynosiła ok. 46 mg  $\text{Cu}^{2+}$  ze 100  $\text{cm}^3$  roztworu, to jest o 100 % więcej niż w wypadku porównywalnego sorbentu otrzymanego w reakcji reaktywnego wytłaczania (22 mg) [19] i więcej niż uzyskano przy użyciu inicjatora redoks (40,7 mg) [17]. Efektywność sorpcji kationów  $\text{Cu}^{2+}$  przez kopolimery skrobi w zależ-



Rys. 6. Zależność stopnia oczyszczenia roztworu wodnego i sorpcji kationów  $\text{Cu}^{2+}$  przez kopolimery skrobi sieciowane MBA, PETIA i EBECRYL w ilości 0,6 % mas. od czasu kontaktu roztworu z sorbentem

Fig. 6. Dependence of purification degree of aqueous solution and  $\text{Cu}^{2+}$  cation sorption for starch copolymers crosslinked with MBA, PETIA and EBECRYL in an amount of 0.6 wt % on the solution-sorbent contact time

ności od zastosowanego środka sieciującego można uszeregować następująco MBA (46 % oczyszczenia) > PETIA (40 %) > EBECRYL (36 %). Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [11], efekt wysycenia sorbenta był widoczny po upływie 20 min.

## PODSUMOWANIE

W wolnorodnikowej reakcji kopolimeryzacji, inicjowanej dichlorowodorkiem 2,2'-azobis(2-metylopropionamidy), otrzymano akryloamidowe kopolimery szczepione skrobi usieciowane trzema akrylowymi środkami sieciującymi. Wyniki potwierdziły właściwości sorpcyjne uzyskanych kopolimerów skrobi zarówno względem kationów  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , jak i wody. Chłonność kopolimerów skr-2AAm1AA, w zależności od rodzaju i stężenia środka sieciującego, mieściła się w przedziale 450–1360 % i korelowała z wartościami pęcznienia. Największą chłonność wody wykazywały kopolimery sieciowane środkiem PETIA (1360 % mas., pęcznienie 760 % obj.). Najefektywniejszym sorbentem kationów metali okazał się akrylowy kopolimer szczepiony skrobi sieciowany MBA. Stwierdzono, że otrzymane skrobiowe absorbenty są konkurencyjne w stosunku do potencjalnych superabsorbentów wytworzonych metodą reaktywnego wytłaczania. Zastosowanie krajowej biodegradowalnej skrobi ziemniaczanej do produkcji sorbentów polimerowych wpisuje się w działania na rzecz ochrony środowiska.

## LITERATURA

- [1] Santander-Ortega M.J., Stauner T., Loretz B. i in.: *Journal of Controlled Release* **2010**, *141*, 85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2009.08.012>
- [2] Zhang Y., Kou R., Lv S. i in.: *BioResources* **2015**, *10*, 5356.

- <http://dx.doi.org/10.15376/biores.10.3.5356-5368>
- [3] Ashogbon A.O., Akintayo E.T.: *Starch-Stärke* **2014**, 66, 41. <http://dx.doi.org/10.1002/star.201300106>
- [4] De Oliveira C.S., Andrade M.M.P., Colman T.A.D. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2014**, 115, 13. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-013-3307-9>
- [5] Shah N., Mewada R.K., Mehta T.: *Reviews in Chemical Engineering* **2016**, 32, 265. <http://dx.doi.org/10.1515/revce-2015-0047>
- [6] Zdanowicz M., Schmidt B., Spychaj T.: *Polish Journal of Chemical Technology* **2010**, 12, 14. <http://dx.doi.org/10.2478/v10026-010-0012-3>
- [7] Spychaj T., Schmidt B., Ulfig K. i in.: *Polimery* **2012**, 57, 95. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.095>
- [8] Raquez J.M., Narayan R., Dubois P.: *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, 293, 447. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200700395>
- [9] Willet J.L., Finkenstadt V.L.: *Polymer Engineering and Science* **2003**, 43, 1666. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10140>
- [10] Parvathy P.C., Jyothi A.N.: *Starch-Stärke* **2012**, 64, 207. <http://dx.doi.org/10.1002/star.201100077>
- [11] Guo Q., Wang Y., Fan Y. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2015**, 117, 247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.033>
- [12] Al-Karawi A.J.M., Al-Daraji A.H.R.: *Carbohydrate Polymers* **2010**, 79, 769. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.003>
- [13] Chang Q., Hao X., Duan L.: *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 159, 548. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hazmat.2008.02.053>
- [14] Cui S.W.: "Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications", CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2005, str. 432.
- [15] Pooley S.A., Rivas B.L., Lillo F.E., Pizarro G. del C.: *Journal of the Chilean Chemical Society* **2010**, 55, 19. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072010000100006>
- [16] Guo L., Zhang S.F., Ju B.Z., Yang J.Z.: *Carbohydrate Polymers* **2006**, 63, 487. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.10.006>
- [17] Apopei D.F., Dinu M.V., Trochimczuk A.W., Dragan F.S.: *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, 10 462. <http://dx.doi.org/10.1021/ie301254z>
- [18] Zhang J., Li A., Wang A.: *Carbohydrate Polymers* **2006**, 65, 150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.12.035>
- [19] Schmidt B., Spychaj T.: *Przemysł Chemiczny* **2010**, 89, 1628.
- [20] Schmidt B.: *Przetwórstwo tworzyw* **2017**, 1, 46.
- [21] Eutamene M., Benbakhti A., Khodja M., Jada A.: *Starch-Stärke* **2009**, 61, 81. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200800231>
- [22] Chantaro P., Pongsawatmanit R., Nishinari K.: *Food Hydrocolloids* **2013**, 31, 183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.10.026>
- [23] Lawal O.S., Lechner M.D., Kulicke W.M.: *International Journal of Biological Macromolecules* **2008**, 42, 429. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.02.006>
- [24] Lanthong P., Nuisin R., Kiatkamjornwong S.: *Carbohydrate Polymers* **2006**, 66, 229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.03.006>
- [25] Kiatkamjornwong S., Chomsaksakul W., Sonsuk M.: *Radiation Physics and Chemistry* **2000**, 59, 413. [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(00\)00297-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(00)00297-8)
- [26] Jyothi A.N., Sajeev M.S., Moorthy S.N., Sreekumar J.: *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 116, 337. <http://dx.doi.org/10.1002/app.31599>
- [27] Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.: *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, 140, 114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- [28] Śmigielńska H., Lewandowicz G., Goslar J., Hoffmann S.K.: *Acta Physica Polonica A* **2005**, 108, 303. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.108.303>
- [29] Rivas B.L., Pooley S.A., Muñoz C., Leiton L.: *Polymer Bulletin* **2010**, 64, 41. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-009-0133-0>