



УДК 66.095.26–922.3:[(678.046.54+678.552):(678.744.322+678.745.842)]”2010/2019”

Регулирование физико-химических свойств акриловых сополимеров привитой полимеризацией на целлюлозу и крахмал



Т. А. Байбурдов, С. Л. Шмаков

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, директор ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ», доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, bta@acrypol.ru

Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, shmakovsl@info.sgu.ru

Проведен поиск и анализ научной литературы на английском языке за 2010–2019 гг., посвященной привитой полимеризации акриловых мономеров (на примере акриловой кислоты и акриламида) на целлюлозу и крахмал в целях получения новых материалов с ценными свойствами. Установлено, что для прививки на целлюлозу и крахмал используется радикальная сополимеризация, в которой инициатором является персульфат калия или аммония, нитрат церия–аммония, реактив Фентона, использовались также ультразвук, микроволны и УФ-излучение. Для получения геля использовали сшивающий агент – N,N' -метиленабисакриламид. В качестве субстрата применялось разнообразное целлюлозное сырье (в том числе наночастицы и нановискеры), крахмал из разных растений, для функционализации вносились добавки. Оценена перспективность применения продуктов привитой сополимеризации в качестве сорбентов (в том числе ионов тяжелых металлов), водопоглотителей и флокулянтов.

Ключевые слова: привитой полимер, привитая полимеризация, крахмал, целлюлоза, акриловые мономеры, акрилонитрил, акриловая кислота.

Поступила в редакцию: 21.01.2020 / Принята: 04.02.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-178-188>

Разработка материалов из возобновляемых ресурсов актуальна вследствие истощения запасов полезных ископаемых [1]. Для этого широко используются целлюлоза и крахмал – распространенные, биоразлагаемые и недорогие природные полимеры. Однако области их применения как материалов ограничиваются недостатком тех или иных свойств, в том числе физико-химических, которые присущи синтетическим полимерам.

Перспективным способом придавать природным полимерам полезные физико-химические свойства является прививка на их основные цепи боковых цепочек синтетических полимеров, например акриловых. В настоящем обзоре рассматриваются акриловая кислота и акриламид.

1. Прививка полиакриловой кислоты на целлюлозу

Для прививки на целлюлозу полиакриловой кислоты (ПАК), как правило, используется радикальная сополимеризация, в которой инициатором является персульфат калия (ПСК) или аммония (ПСА), а сшивающим агентом (при получении геля) – N,N' -метиленабисакриламид (МБА). Как субстрат применялось разнообразное целлюлозное сырье.

Авторам статьи [2] удалось провести данный процесс гомогенно, в водном растворе (субстрат – целлюлоза из отходов льняной пряжи). Максимальное водопоглощение полученного композита составляло 875 г/г для воды, 490 г/г для природной дождевой воды и 90 г/г для 0,9% водного раствора NaCl, что позволило считать его недорогим и экологичным суперсорбентом. Он также имел хорошие влагоудерживающие и солеустойчивые свойства.

Методика: 1 г измельченной целлюлозы из льняной пряжи добавляли к 25 г водного раствора 7% NaOH/12% мочевины. Смесь охлаждали до -12°C и перемешивали 5 мин до получения прозрачного клейкого раствора. Его помещали в четырехгорлую колбу на 250 мл с магнитной мешалкой, обратным холодильником и азотной линией. Реактор погружали в водяную баню при 70°C и барботировали азот в течение 30 мин, затем добавляли водный раствор ПСА. После 15 мин перемешивания к смеси добавляли смесь акриловой кислоты (АК), акриламида (АА), МБА и воды, выдерживали при 70°C в течение 2 ч. Полученный гель несколько раз промывали водой и выливали в этанол. После экстракции гомополимера ацетоном в течение 24 ч при комнатной температуре гель разрезали на мелкие кусочки и сушили при 70°C до постоянного веса.

В то время как зачастую используются дешевые виды целлюлозного сырья, авторы [3] брали



нанофибриллы целлюлозы (НФЦ) и синтезировали нанокомпозитные гидрогели прививкой ПАК–ПАА (полиакриламид) в водной суспензии с 10% НФЦ. Полученный гидрогель имел прочность и максимальную деформацию примерно в 13 и 2 раза соответственно выше, чем у чистого гидрогеля. Прививка полимеров на поверхность НФЦ способствовала увеличению эффективной плотности сшивок и улучшала межфазную адгезию между цепями полимера и НФЦ. Добавление НФЦ также усилило способность гидрогеля удерживать воду.

Методика: АК нейтрализовали 0,1 М раствором NaOH и смешивали с АА и МБА (АК/АА/МБА = 25/72/3 мольн.) до получения прозрачного раствора. Последний смешивали с гелем НФЦ (3–10% отн. массы мономеров) и 10 мг ПСК в 1 мл воды, и смесь продували газообразным азотом в течение 5 мин при 5°C. Пробирки закрывали крышками и помещали в водяную баню при 60°C на 24 ч. Полученные гидрогели разрезали на диски длиной 10 мм и погружали в раствор этанол–вода (50:50 об) для полного удаления непрореагировавших мономеров. После чего сушили при 40°C до постоянного веса.

В работе [4] синтезировали композитные гидрогели прививкой ПАК на целлюлозу из кожуры ананаса с добавлением каолина или сепии (для улучшения термостабильности гидрогелей) в ионной жидкости. Максимальная адсорбционная емкость по метиленовому синему достигала 154 мг/г при содержании каолина 10% и 142 мг/г при содержании сепии 20%.

Методика: 0,2 г целлюлозы из кожуры ананаса смешивали с 8 г хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия и перемешивали при 90° С в течение 5 ч в атмосфере азота до полного растворения. После охлаждения до 60°C добавляли ПСА и выдерживали при данной температуре в течение 15 мин. К раствору добавляли смесь АК (степень нейтрализации 85%) и МБА. Реакцию проводили при 70° С в течение 3 ч при перемешивании в атмосфере азота. Затем в смесь вводили каолин (до 0,8 г) и сепию (до 0,12 г) в течение 2 ч при перемешивании до образования гомогенного продукта. После охлаждения до комнатной температуры полученную смесь медленно погружали в воду для удаления водорастворимого олигомера, несшитого полимера и непрореагировавшего мономера. Гидрогели сушили в вакуум-сублимационной сушилке при -50°C в течение 36 ч.

В ряде случаев ставилась цель получения сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из воды. На целлюлозу из кукурузных початков прививали АК и АА [5]. Максимальная эффектив-

ность прививки составляла 89%, адсорбционная емкость при удалении ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} из водного раствора находилась в диапазоне 8–12 мг/г, эффективность удаления ионов – 52–99%.

Методика: из отходов кукурузных початков выделяли целлюлозу обработкой раствором 7% NaOH/12% мочевины, затем диспергировали в воде с мономером (АК или АА) при непрерывном перемешивании (300 об/мин) в атмосфере азота и нагревали до температуры 50–80°C. Затем в смесь по каплям добавляли МБА и ПСА. После завершения реакции гомополимер экстрагировали водой.

Авторы [6] задались другим списком удаляемых ионов – Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} , и применили фульват калия (ФК) для получения взаимопроникающих сетчатых структур. Привитая полимеризация гидрофильных мономеров, таких как АК, на целлюлозу в присутствии сшивающего агента и производного фульвокислоты приводит к получению взаимопроникающих сеток с повышенной химической активностью. Привитой сополимер АК на целлюлозно-фульватном гибриде преимущественно сорбировал Pb^{2+} в течение 5 мин при pH 5, эффективность удаления достигала ~95%.

Методика: в трехгорлой колбе с мешалкой, конденсатором, азотной линией и термометром диспергировали 5 г целлюлозы в 25 мл воды, и температуру повышали до 70° С с продувкой азотом. К суспензии добавляли раствор ПСК, а через 15 мин – смесь АК, МБА и ФК. Полимеризацию проводили в течение 180 мин при 70°C. Продукт промывали метанолом с последующей сушкой при 70° С до постоянного веса. Сухой продукт измельчали в мелкий порошок и диспергировали в воде при 40° С в течение суток. Привитой сополимер отделяли фильтрованием, многократно промывали водой и метанолом и сушили.

В работе [7] осуществляли привитую полимеризацию АК на порошок целлюлозы, что позволило сформировать химически активную взаимопроникающую сетчатую структуру. Широкое варьирование степени набухания в зависимости от pH подтвердило включение ФК в структуру сетки. Полученные абсорбенты показали хорошее водопоглощение как из воды, так и из солевых растворов. Их можно применять в качестве подложки для удобрений с контролируемым высвобождением в почве.

Методика: 5 г целлюлозы (25% от АК) суспендировали в 30 мл воды и переносили в трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, азотной линией и термометром. Нагревали до 70°C в течение 30 мин и продували азот в течение 15 мин. Добавляли ПСК (1% от АК в



10 мл воды). 15 мин спустя приливали раствор с 20 г частично нейтрализованной АК, сшивающим агентом МБА (1% от АК) и фульватом калия (до 10 % от АК). Водяную баню выдерживали при 70°C в течение 3 ч. Полученный продукт обезвоживали метанолом и сушили при 70°C до постоянного веса. 1 г высушенного неочищенного продукта измельчали в порошок и перемешивали в воде при комнатной температуре в течение 24 ч, смесь фильтровали. Привитой сополимер несколько раз промывали водой и дегидратировали метанолом, сушили при 65°C.

2. Прививка полиакриламида на целлюлозу

Когда на целлюлозу прививают полиакриламид (ПАА), особой популярностью пользуются наноформы этого полисахарида, а методы иницирования более разнообразны, чем в случае ПАК.

В работе [8] ПАА прививали на нановискеры целлюлозы (НВЦ), полученные сернокислотным гидролизом хлопка. Максимальный процент прививки (12,77%) соответствовал мольному отношению АА/НВЦ 3, ПСК/НВЦ 0,15, температура реакции составляла 70°C, продолжительность реакции – 60 мин.

Методика: 100 г 2% водной суспензии НВЦ помещали в четырехгорлую колбу, нагревали и перемешивали. Когда температура повышалась до определенного значения, к суспензии добавляли ПСК. Перемешивание продолжали 10 мин, после чего по каплям приливали АА. После выдержки систему разбавляли водой и промывали с центрифугированием, по меньшей мере, трижды. Продукт очищали диализом в течение двух недель в контейнере объемом 1 л, меняя воду два раза в день. Наконец, смесь подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 20 мин для получения стабильной суспензии.

Мягкие условия прививки достигаются при использовании ультразвука [9]. ПАА прививали к нанофибриллированной целлюлозе (НФЦ) с варьированием концентраций инициатора и мономера. Ультразвук оказывал сильное влияние на степень прививки. Оценка характеристической вязкости сополимеров НФЦ-прив-ПАА, исходного гомополимера (НФЦ) и ПАА в 0,1 М растворе триэтилендиамина показало, что прививка ПАА на НФЦ сильно влияет на гидродинамические характеристики привитых сополимеров.

Методика: 10 г геля НФЦ, содержащего 95% воды, разбавляли 10 мл воды в трехгорлой колбе на 100 мл и перемешивали в течение 30 мин. Добавляли твердый ПСК и перемешивали в течение 15 мин. Затем в колбу через резиновую перегородку погружали ультразвуковой зонд (250 Вт) и продували азотом в течение 20 мин. Во

время сонификации (40 кГц, 15 мин) температуру реакционной смеси повышали до 70°C нагревом на масляной бане и постепенно добавляли АА в 10 мл воды в течение 15 мин до гелеобразования. Гелеобразную массу выливали в избыток ацетона, осадок собирали и сушили в сушильном шкафу при 70°C в течение 12 ч. Продукт измельчали и очищали экстракцией растворителем в аппарате Сокслета с использованием ДМФА и уксусной кислоты (1:1 об.) в течение 12 ч. После промывки сополимер трижды центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об/мин с этанолом и, наконец, трижды с водой, привитую НФЦ сушили в вакуумной печи при 70°C в течение 24 ч.

Ультразвуковую обработку использовали также для создания гидрогелей с двойной сеткой (ДС-гидрогелей) «регенерированная целлюлоза/полиакриламид» (РЦ/ПАА) [10], состоящих из целлюлозы, сшитой эпихлоргидрином (ЭХГ), и химически сшитого ПАА. Они обладают повышенной прочностью, свойством восстановления формы, высоким рассеянием энергии, пониженным равновесным содержанием воды и низким равновесным коэффициентом набухания (КН). Прочность на сжатие и модуль гидрогеля РЦ/ПАА примерно в 4,3 и 11,5 раз выше, чем у гидрогеля РЦ соответственно. Увеличение мольного отношения ЭХГ:глюкозаминное звено (ГЗ) приводит к росту КН и снижению механической прочности гидрогелей. Более высокое содержание ПАА приводит к более плотно сшитым сеткам, снижению КН и повышению механической прочности гидрогелей.

Методика: гидрогели РЦ погружали в раствор АА и оставляли набухать в течение 7 сут. После удаления раствора с поверхности гидрогелей РЦ фильтровальной бумагой производили УФ-облучение (365 нм) в течение 8 мин. При этом образовывалась вторая сетка (ПАА) в присутствии первой сетки (РЦ), и получались ДС-гидрогели РЦ/ПАА.

Ультразвук также усиливал иницирование ионами церия. Статья [11] описывает прочные самовосстанавливающиеся нанокompозитные гидрогели, армированные нанокристаллами целлюлозы (НКЦ) с модифицированной поверхностью. Сначала синтезировали привитые полиакриламидом нанокристаллы целлюлозы НКЦ-прив-ПАА поверхностно-привитой полимеризацией АА на НКЦ, а затем их включали в сетки химически сшитой ПАК для получения двойных сшитых нанокompозитных гидрогелей. Последние уменьшали степень набухания при увеличении содержания НКЦ-прив-ПАА. Механические свойства нанокompозитных гидрогелей были значительно



выше по сравнению с гидрогелем ПАК и самовосстанавливались после сильной деформации.

Методика: НКЦ получали сернокислотным гидролизом микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). 7 г МКЦ смешивали с 100 мл 64% H_2SO_4 и перемешивали при 45°C в течение 1,5 ч. Продукт выливали в воду, чтобы погасить гидролиз. Полученную суспензию центрифугировали, супернатант удаляли. Остаток подвергали диализу до pH 7 и определяли содержание твердого вещества. Далее проводили иницированную ионами церия поверхностно-привитую полимеризацию АА на НКЦ. Разбавлением получали 100 мл 1% водной суспензии НКЦ и обрабатывали ультразвуком. Смесь переносили в трехгорлую колбу, доводили pH до 2 азотной кислотой, продували азотом в течение 30 мин при перемешивании и нагревали до 45°C. Добавляли 0,33 г НЦА, после перемешивания в течение 10 мин добавляли 2 г АА. Смесь перемешивали в течение 4 ч при 45°C в атмосфере азота. После реакции продукт помещали в диализный мешок (отсечка веществ с $MM < 100$ кДа) и подвергали диализу при комнатной температуре в течение 5 сут. Получали водную суспензию НКЦ-прив-ПАА для приготовления нанокомпозитных гидрогелей.

Для стимуляции иницирования применяли также микроволновое облучение [12] – МКЦ модифицировали акриламидом. Частицы модифицированной акриламидом МКЦ (МКЦ-ПАА) затем диспергировали в водном растворе мономера *N,N*-диметилакриламида (ДМАА) и полимеризовали для получения композитного гидрогеля на основе поли-*N,N'*-диметилакриламида (ПДМАА). При добавлении частиц МКЦ-ПАА в композитный гидрогель его механические свойства значительно улучшались. Равномерно распределенные частицы служат физическим сшивающим агентом для соединения соседних полимерных цепей с упрочнением гидрогеля. Однако чрезмерное содержание (более 5,6%) МКЦ-ПАА приводит к агрегации этих частиц и разрушению однородной микроструктуры композитного гидрогеля, снижая эффект усиления. МКЦ-ПАА хорошо диспергируется в водных средах и применим для упрочнения гидрогелей.

Нашел применение для прививания ПАА и такой современный метод полимеризации, как RAFT [13, 14]. В первой работе ПАА прививали на НКЦ с использованием водорастворимых агентов макроРАФТ. Однако только амфифильные агенты макроРАФТ увеличивали количество привитого ПАА в модифицированных НКЦ, а гидрофильный агент макроРАФТ препятствовал росту полимерных цепей на них. Изучение структуры

продуктов выявило, что амфифильные агенты макроРАФТ вовлекались в реакцию прививки посредством эффективного переноса цепи.

Во второй статье синтезировали НКЦ, привитые ПАА и поли-*N,N*-диметилакриламидом. Наночастицы целлюлозы, привитые поли-*N,N*-диметилакриламидом, показали лучшую эффективность флокуляции суспензии каолина, чем привитые просто ПАА.

Методика: агент RAFT смешивали с суспензией НКЦ при комнатной температуре и оставляли на ночь. После 15-минутной продувки азотом в смесь добавляли свежеприготовленный раствор НЦА/ HNO_3 , через 5 мин добавляли очищенный ДМАА. Когда реакция завершалась, смесь центрифугировали и многократно промывали водой, смесью этанол-вода (80:20), затем снова водой. Проводили диализ в течение одной недели.

3. Прививка акриловой кислоты на крахмал

Для такой сополимеризации одинаково часто применялись персульфатный и цериевый инициаторы. Церий образует с гидроксильными группами глюкозных колец комплекс, последующее диспропорционирование которого приводит к образованию радикальных центров в макромолекуле крахмала, иницирующих полимеризацию ненасыщенных мономеров. Другие инициаторы свободных радикалов, такие как персульфаты и редокс-пары (реагент Фентона), отрывают водород для образования радикальных центров в макромолекуле крахмала и часто дают значительное количество непривитого гомополимера.

В статье [15] получали гидрогели Кр-прив-ПАК/ГН с гуматом натрия (ГН), предназначенные для адсорбции Cu^{2+} из водного раствора. Добавление 5% ГН в полимерные сетки Кр-прив-ПАК улучшало не только начальную скорость адсорбции и адсорбционную емкость по Cu^{2+} , но и регенерацию сорбента.

Методика: 1,44 г крахмала в 30 мл воды помещали в четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, холодильником, термометром и азотной линией. Суспензию желатинизировали при 95°C в течение 30 мин и охлаждали до 60°C, после чего добавляли 0,05 г ПСА. Через 15 мин в колбу по каплям добавляли смесь, содержащую 10 мл воды, 10 г АК с 60% степенью нейтрализации, 0,01 г МБА и заданное количество ГН. Реакцию проводили при 70°C в течение 3 ч, полученный продукт окунали в 400 мл спирта и сушили при 70°C до постоянного веса.

Для той же цели предназначали синтезируемый материал авторы [16], прививая АК на кукурузный крахмал. Максимальное влагоудержание полученного сополимера составило



96,6 г/г. Сополлимер диспергировали в водном растворе с ионами Cu^{2+} с образованием комплекса полимер–ионы меди. В присутствии NaCl его наивысшая сорбционная емкость составляла 2,56 ммоль ионов меди/г привитого крахмала, и удалялось 85,3% ионов меди.

Методика: реакцию проводили в четырехгорлой колбе на 250 мл с мешалкой, погруженной в водяную баню с термостатом. В колбу продували азот. Готовили желатинизировали крахмал, смешивая его (~6–8 г) со 100 мл воды и выдерживая при 100°C в течение 1 ч при перемешивании. Затем реакционную систему охлаждали до 35°C и добавляли 0,3 г ПСК. Через 15 мин в систему добавляли 12–36 г АК и 0,01 г МБА, реакцию продолжали в течение 3 ч. Затем в систему добавляли 10% раствор NaOH до pH 7. Продукт осаждали в избытке метанола, а затем четырежды промывали этанолом и водой для удаления гомополимера. Наконец, гель сушили в вакуумной печи при 90°C до постоянного веса.

В работе [17] синтезировали гидрогель крахмала с привитыми АК и АА методом полимеризации в водном растворе. 3 г картофельного крахмала, 18 мл воды и 0,9 г 40% раствора NaOH помещали в трехгорлую круглодонную колбу и перемешивали при 40°C до прозрачности. Добавляли 18 г АК, нейтрализованной 35 г 20% раствора NaOH , вместе с 2 г АА, 0,03 г ПСК и 0,045 г МБА при пропускании азота, и перемешивали в течение получаса, затем температуру повышали до 50°C . Перемешивание останавливали, когда раствор достигал определенной вязкости. Продукты промывали этанолом и водой, сушили при комнатной температуре.

Теперь рассмотрим инициирование церием. В статье [18] изучали кинетику привитой полимеризации АК на крахмал тапиоки гравиметрическим методом. Для скорости привитой сополимеризации получили выражение $k \cdot [\text{АК}]^{1.02} [\text{НЦА}]^{0.478} [\text{крахмал}]^{0.543}$. Энергия активации в диапазоне температур $30\text{--}40^\circ\text{C}$ составила 41 кДж/моль.

Другая инициаторная редокс-система (НЦА – перманганат калия) была выбрана в статье [19] для привитой сополимеризации АК на кукурузный крахмал. СЭМ показала, что поверхность привитого крахмала становилась более шероховатой по сравнению с непривитым крахмалом, что указывает на высокую плотность прививки. На ИК-спектре был характерный пик в области $1722,28\text{ см}^{-1}$, связанный со смещением положения группы $\text{C}=\text{O}$.

Методика: 2 г крахмала растворяли в 50 мл воды и перемешивали в атмосфере азота при

70°C в течение 2 ч до образования суспензии, затем в реакционную колбу добавляли АК и непрерывно перемешивали в течение часа. В 15 мл воды растворяли редокс-инициатор и добавляли по каплям в течение 5 мин, общий объем доводили до 80 мл водой и выдерживали при 70°C в течение 3 ч. Реакцию останавливали добавлением к реакционной смеси 2 мл 5% раствора хинола. Смесь выливали в избыток метанола при перемешивании, осадок промывали этанолом, а гомополимер удаляли исчерпывающей экстракцией по Сокслету с бензолом в течение 12 ч. Сополлимер Кр-прив-ПАК затем сушили в вакууме при 60°C и измельчали.

Другой инициаторной системой является редокс-система $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (реактив Фентона), использовавшийся в ряде работ Witono с сотр. В первой из них [20] проводили привитую сополимеризацию АК на крахмал маниоки. Значимое влияние на эффективность и процент прививки оказывали только температура, концентрация крахмала и весовое отношение крахмал–мономер. Умеренная температура реакции (40°C) и высокая концентрация крахмала (10%) обеспечивали высокие значения эффективности и процента прививки, а низкое отношение крахмала к мономеру способствовало росту процента прививки, но снижало ее эффективность. Лучшие результаты получались при термической желатинизации, без добавления NaOH . Высокая концентрация сульфата железа–аммония (СЖА) (0,01 М) незначительно влияла на процент прививки.

Методика: реакцию проводили в однолитровом изотермическом реакторе периодического действия с верхней мешалкой и шестиллопастной турбинной крыльчаткой. Реактор окружала водяная рубашка для контроля температуры реакции. В реактор загружали крахмал маниоки (5 или 10% крахмала в 500 г смеси) и суспендировали в воде. NaOH добавляли одновременно с крахмалом. Содержимое перемешивали в атмосфере азота в течение всей реакции. Суспензию нагревали до 70°C и выдерживали в течение 25 мин, желатинизированный крахмал охлаждали до 40°C или нагревали до 80°C в зависимости от выбранной температуры реакции. Впоследствии добавляли АК, затем – первый компонент (СЖА), и через 5 мин – второй компонент (H_2O_2). По истечении заданного времени реакцию прекращали, добавляя 2 мл 0,1 М водного раствора гидрохинона, и содержимое перемешивали еще 10 мин.

Во второй статье [21] акцент был сделан на полноту отделения гомополимера от привитого продукта. Растворитель выбирали из ряда метанол, этанол, ацетон, диоксан, 2-пропанол



и 1-пропанол. Наивысший выход осадка для производных крахмала дал ацетон. Осажденные привитые сополимеры анализировали с помощью ЯМР, а супернатант с гомополимером и непрореагировавшим мономером – жидкостной хроматографией высокого давления.

В третьей статье [22] изучали кинетику водопоглощения и набухания суперабсорбентов на основе крахмала маниоки. На желатинизированный крахмал прививали АК с инициатором Фентона и сшивали добавлением МБА. Продукт абсорбировал до 63 г H₂O/г, сочетая высокую поглощающую емкость с достаточной прочностью.

Методика: 7,5% раствор желатинизированного крахмала маниоки взаимодействовал с АК в присутствии МБА при перемешивании. Использовали различные количества МБА (1, 1,5, 2 и 2,5% по отношению к массе АК). Концентрация инициатора (реагента Фентона) составляла 0,01 моль Fe²⁺/кг реакционной смеси, а мольное отношение H₂O₂ к Fe²⁺ равнялось 10:1. МБА предварительно смешивали с АК перед добавлением в реакционный раствор. Реакцию проводили при 40°C в течение 2 ч. 20 г образца продукта реакции нейтрализовали добавлением NaOH. Через 10 мин цвет изменялся от красновато-коричневого до бледно-желтого. После нейтрализации добавляли ацетон для осаждения привитого продукта. Осадок промывали водой, и поддерживали pH 7 разбавленной соляной кислотой. Наконец, осадок сушили в печи при 50°C.

Кроме персульфатных и цериевых инициаторов использовали и другие. Так, в работе [23] инициатором радикальной полимеризации служила 4,4'-азобис-4-циановалериановая кислота. Крахмал предварительно желатинизировали, и затем он реагировал с АК в присутствии этого вещества. Из полученной смеси отливали пленки с Кр-прив-ПАК, диспергированным в крахмальной матрице. ПАК действует как дополнительный пластификатор для пленок крахмала.

Методика: 1 г кукурузного крахмала смешивали с 0,3 г глицерина и 5–7 мл воды и нагревали до 40°C в течение 30 мин. Добавляли 0,05 г инициатора и АК, и температуру повышали до 80°C. Для приготовления образцов брали концентрации АК, от 5 до 24% отн. крахмала. Смесь нагревали в течение 40 мин до получения прозрачного геля, выливали в чашку Петри и сушили при комнатной температуре в течение суток.

В одной из работ [24] кукурузный крахмал предварительно кватернизовали хлоридом N-(3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмония для введения в цепи крахмала заместителей 3-(триметиламмонийхлорида)-2-гидроксипропила

(ТМАХГП). Затем кватернизованный крахмал подвергали привитой сополимеризации с АК в водной среде с использованием инициатора Фентона. Введенные заместители ТМАХГП увеличивали эффективность прививки. Кроме того, кватернизованный Кр-прив-ПАК превосходил Кр-прив-ПАК по адгезии. Катионизация упрочняла крахмальную пленку, значительно увеличивала удлинение при разрыве, прочность на разрыв и стойкость к изгибу. Кроме того, улучшались механические свойства нитей из привитого сополимера.

Методика: кватернизованный Кр-прив-ПАК получали привитой сополимеризацией с АК при pH 3–4 и 30°C в течение 3 ч, используя Fe²⁺-H₂O₂ в качестве инициатора. 120 г гранулированного кватернизованного крахмала суспендировали в 280 мл воды, и суспензию переносили в колбу с лопастной мешалкой и тремя капельными воронками. Суспензию нагревали до 30°C и доводили до pH 3–4 разбавленной серной кислотой. После пропускания азота в течение 30 мин в колбу через капельные воронки одновременно добавляли 40 мл 0,5% раствора СЖА, 50 мл 1% раствора H₂O₂ и 12 г АК. Сополимеризацию проводили при пропускании азота и перемешивании при 30°C в течение 3 ч, затем добавляли 3,2 мл 2% раствора парадиоксибензола. Продукт нейтрализовали до pH 6–7, фильтровали и промывали водой с этанолом (1:1 об.). Сушили при 40°C, измельчали и просеивали. Конверсия составляла более 95%.

4. Прививка акриламида на крахмал

В этом случае превалировало использование цериевого инициатора. Типичным примером является статья [25]. Прививали АА на крахмал маниоки с использованием инициатора НЦА. Наивысшие значения процента прививки и эффективности прививки составили 175% и 91% соответственно. Максимальное значение эффективности достигалось при условиях: 17,5 г АА/10 г сухого крахмала, концентрация НЦА 4,1 г/л, продолжительность реакции 180 мин при 55°C. Наибольший процент прививки наблюдали для образца, синтезированного в следующих условиях: 20 г АА на 10 г крахмала, концентрация НЦА 4,93 г/л, время 120 мин и температура 45°C (как и в статье [26]). Оптимальные условия реакции таковы: 20 г АА/10 г сухого крахмала, концентрация НЦА 3,3 г/л, продолжительность реакции 180 мин при 45°C, при этом процент прививки 190%.

Методика: водный раствор гранулированного крахмала маниоки (10 г/200 мл воды) помещали в трехгорлую колбу и выдерживали на водяной бане при заданной температуре. Добавляли НЦА, оставляли в течение примерно 10 мин, пропу-



ская через раствор азот. Затем добавляли АА, и реакционную смесь перемешивали. Продукт несколько раз промывали водой, затем 70% водным метанолом и сушили при 60°C.

В другой работе [27] после привитой сополимеризации АА на крахмал маниоки по той же методике продукт омыляли щелочью. 5 г привитого сополимера смешивали с 125 мл 5% раствора NaOH, и смесь перемешивали при 400 об/мин при $30 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение часа. Затем pH раствора доводили до 7 ледяной уксусной кислотой и осаждали в метаноле. Осадок несколько раз промывали водой, сушили при 55–60°C и измельчали. Продукт квалифицирован авторами как суперабсорбент (максимальное значение водопоглощения 425,2 г/г).

Авторы статьи [28] использовали два мономера, АА и метакриламид, для прививки на гранулированный кукурузный крахмал. По данным СЭМ, морфология поверхности крахмала при прививке этих мономеров изменялась и легко отличима от таковой у чистого крахмала. В случае Кр-прив-АА, хотя гранулы оставались почти отдельными друг от друга, их форма изменилась от сферической до многогранной.

Методика: смесь 2 г крахмала и 70 мл воды перемешивали в атмосфере азота до получения однородной взвеси. К ней в течение 10 мин прикапывали раствор НЦА, добавляли мономер и доводили общий объем до 100 мл водой. Через 180 мин выдержки при 30°C смесь фильтровали. Остаток многократно промывали теплой водой и сушили в печи при 110°C.

Работа [29] нацелена на создание высокоэффективного флокулянта прививкой АА на крахмал из бобов мунг. Оптимальные условия синтеза: 50 г/л бобового крахмала (растворитель этанол), 100 г/л АА, 12 г/л НЦА, температура желатинизации 70°C, температура сополимеризации 70°C. Привитой сополимер обладает лучшим флокулирующим эффектом, чем традиционный флокулянт на основе ПАА и неорганический коагулянт (хлорид полиалюминия).

Методика: 5 г крахмала и 100 мл этанола помещали в трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную термостатом, водяной баней, блендером, конденсатором и впускным патрубком для диоксида углерода, и смесь перемешивали в течение 1 ч в атмосфере CO₂. Затем вводили АА, НЦА и NaOH и продолжали перемешивать. Через 1 ч собирали привитой сополимер, после чего в реакционную смесь добавляли хлорид 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмония как катионный этерифицирующий агент и перемешивали в течение 1 ч. Сополимер отфильтровывали, сушили и

измельчали. Продукт трижды промывали ацетоном и после сушки мололи в порошок. Затем этот порошок кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч в экстракторе Сокслета со смешанным растворителем (40% ледяной уксусной кислоты и 60% этиленгликоля).

Инициирование солью церия хорошо сочетается с микроволновым облучением, как показано в статье [30]. Этот метод является быстрым, надежным, воспроизводимым и дает высококачественный продукт по сравнению с обычным способом, в котором для инициирования используется только химический инициатор. Синтезированные образцы Кр-прив-ПАА тестировали в качестве флокулянта для очистки сточных вод.

Методика: 1 г крахмала растворяли в 40 мл воды. В 10 мл воды растворяли АА и добавляли к раствору крахмала. Смесь перемешивали, переносили в стакан на 1 л и добавляли НЦА. Реакционный сосуд ставили на поворотный столик микроволновой печи и проводили облучение при мощности 800 Вт. Периодически облучение приостанавливали – непосредственно перед началом закипания реакционной смеси (~65°C) и охлаждали, окуная реакционный сосуд в холодную воду. Цикл повторяли до тех пор, пока не образовывалась гелеобразная масса (3 мин, если гелеобразование не происходило). Реакционный сосуд окончательно охлаждали и оставляли на 24 ч для завершения реакции. Гелеобразную массу выливали в ацетон. Полученный осадок собирали и сушили в печи с горячим воздухом, измельчали и просеивали.

Другой суперабсорбент описан в статье [31]. ПАА прививали на крахмал маниоки в специально сконструированном реакторе периодического действия и получили сополимер с водопоглощением 605 г/г. Оптимальные условия реакции: продолжительность 140 мин, температура 80°C, концентрация ПСК 1,5% от крахмала, вес. соотношение крахмал:АА 1:1. СЭМ-микрофотографии крахмальных гранул показали их неправильную форму, частицы различных размеров с гладкой поверхностью, а привитые сополимеры имели грубую пористую структуру и широкую сетку. Композит привитого сополимера с бентонитовой глиной имел наивысшее водопоглощение (~730 г/г).

Методика: крахмал маниоки сушили в печи при 60°C в течение 4 ч и вводили в реактор после продувки азотом и перемешивания в течение 1 мин. Воду и крахмал маниоки добавляли в массовом соотношении 1:1 и перемешивали при 60°C в течение 20 мин. Затем температуру смеси повышали до 80°C и перемешивали в течение



2 мин перед добавлением ПСК (3,70 мМ), а затем непрерывно перемешивали в течение еще 30 мин. Затем в реактор прикапывали водный раствор АА с концентрацией 23,81% при перемешивании в течение 110–260 мин. Реакцию гасили добавлением 0,5% гидрохинона в этаноле и оставляли смесь на ночь. Твердые продукты отфильтровывали и сушили.

Работа [32] была нацелена на получение ионообменной смолы для удаления ионов Cr^{3+} и Ni^{2+} . Проводили привитую полимеризацию АА на растворимый крахмал в водном растворе после гидролиза (добавление NaOH для превращения $-\text{CONH}_2$ в $-\text{COONa}$ для ионного обмена тяжелых металлов). Полученный сополимер обладал высокой адсорбционной способностью к ионам тяжелых металлов.

Методика: 4 г растворимого крахмала добавляли в 20 мл воды на водяной бане при 70°C при перемешивании для желатинизации крахмала. В 10 мл воды растворяли 5,7735 г АА, 0,2265 г C_{16} ДМААС и 0,02 г МБА. Через 15 мин к раствору крахмала медленно приливали 4 мл раствора ПСА с концентрацией 5 г/л и добавляли другие мономеры; рН смешанного раствора немедленно доводили до нейтрального с помощью NaOH. Как только смешанный раствор переходил в гель, мешалку отключали и гель выдерживали при 70°C в течение 3 ч. Затем его разрезали на мелкие частицы, смешивали 1 г геля и 2 г NaOH и помещали в закрывающийся пакет. Пакет помещали в сушильный бокс с электротермической продувкой при 90°C на 3 ч; полученные продукты сушили при 90°C в течение 24 ч.

Таким образом, можно заключить, что прививка акриловых мономеров на крахмал и целлюлозу позволяет регулировать физико-химические свойства полимерных материалов в широком интервале. Улучшается адсорбция тех или иных веществ, водопоглощение, флокулирующая активность, контролируемое высвобождение лекарств. В этом направлении еще предстоит значительная работа.

Благодарности

Работа выполнена в рамках договора между Саратовским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО «ГЕЛЬ ПЛЮС» в 2019 г.

Список литературы

1. Tizzotti M., Charlot A., Fleury E., Stenzel M., Bernard J. Modification of Polysaccharides Through Controlled/Living Radical Polymerization Grafting—Towards the Generation of High Performance Hybrids // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. Vol. 31. P. 1751–1772.
2. Wu F., Zhang Y., Liu L., Yao J. Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste // *Carbohydrate Polymers.* 2012. Vol. 87. P. 2519–2525.
3. Mahfoudhi N., Boufi S. Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties // *Cellulose.* 2016. Vol. 23, № 6. P. 3691–3701.
4. Dai H., Huang H. Synthesis, characterization and properties of pineapple peel cellulose-g-acrylic acid hydrogel loaded with kaolin and sepia ink // *Cellulose.* 2017. Vol. 24, № 1. P. 69–84.
5. Wichaita W., Samart C., Yoosuk B., Kongparakul S. Cellulose Graft Poly(acrylic acid) and Polyacrylamide: Grafting Efficiency and Heavy Metal Adsorption Performance // *Macromol. Symp.* 2015. Vol. 354. P. 84–90.
6. Essawy H. A., Mohamed M. F., Ammar N. S., Ibrahim H. S. The promise of a specially-designed graft copolymer of acrylic acid onto cellulose as selective sorbent for heavy metal ions // *International Journal of Biological Macromolecules.* 2017. Vol. 103. P. 261–267.
7. Ghazy M. B. M., El-Hai F. A., Mohamed M. F., Essawy H. A. Multifunctional Semi-interpenetrating Superabsorbents from Graft Polymerization of Acrylic Acid on Cellulose in Presence of Fulvic Acid as Potential Slow Release Devices of Soil Nutrients // *Journal of Advances in Chemistry.* 2016. Vol. 12, № 2. P. 4045–4056.
8. Ye D., Yang J. Ion-responsive liquid crystals of cellulose nanowhiskers grafted with acrylamide // *Carbohydrate Polymers.* 2015. Vol. 134. P. 458–466.
9. Sanaeishoar H., Sabbaghan M., Argyropoulos D. S. Ultrasound Assisted Polyacrylamide Grafting on Nano-Fibrillated Cellulose // *Carbohydrate Polymers.* 2018. Vol. 181. P. 1071–1077.
10. Yang B., Hua W.-Q., Li L., Zhou Z.-H., Xu L., Bian F.-G., Ji X., Zhong G.-J., Li Z.-M. Robust hydrogel of regenerated cellulose by chemical crosslinking coupled with polyacrylamide network // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. Vol. 136. P. 47811.
11. Li B., Zhang Y., Wu C., Guo B., Luo Z. Fabrication of mechanically tough and self-recoverable nanocomposite hydrogels from polyacrylamide grafted cellulose nanocrystal and poly(acrylic acid) // *Carbohydrate Polymers.* 2018. Vol. 198. P. 1–8.
12. Bai C., Huang X., Xie F., Xiong X. Microcrystalline cellulose surface-modified with acrylamide for reinforcement of hydrogels // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. Vol. 6, № 9. P. 12320–12327.
13. Liu T., Xue F., Ding E. Cellulose nanocrystals grafted with polyacrylamide assisted by macromolecular RAFT agents // *Cellulose.* 2016. Vol. 23, № 6. P. 3717–3735.
14. Liu T., Ding E., Xue F. Polyacrylamide and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted cellulose nanocrystals as efficient flocculants for kaolin suspension // *International Journal of Biological Macromolecules.* 2017. Vol. 103. P. 1107–1112.



15. Zheng Y., Hua S., Wang A. Adsorption behavior of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels // *Desalination*. 2010. Vol. 263. P. 170–175.
16. Lu Q., Gao P., Zhi H., Zhao H., Yang Y., Sun B. Preparation of Cu(II) ions adsorbent from acrylic acid-grafted corn starch in aqueous solutions // *Starch/Stärke*. 2013. Vol. 65. P. 417–424.
17. Ma D., Zhu B., Cao B., Wang J., Zhang J. The Microstructure and Swelling Properties of Poly Acrylic Acid-Acrylamide Grafted Starch Hydrogels // *Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics*. 2016. Vol. 55, № 11. P. 1124–1133.
18. Tung N. T., Khoi N. V. Kinetics and mechanism of graft polymerization of acrylic acid onto starch initiated with ceric ammonium nitrate // *J. Chem.* 2010. Vol. 48, № 5. P. 621–626.
19. Gautam J., Pal M. K., Singh B., Bhatnagar U. Thermal and electrical properties of acrylic acid grafted onto starch by ceric ammonium nitrate and potassium permanganate initiator // *Int. J. Plast. Technol.* 2011. Vol. 15, № 2. P. 188–198.
20. Witono J. R., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Graft copolymerization of acrylic acid to cassava starch – Evaluation of the influences of process parameters by an experimental design method // *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 90. P. 1522–1529.
21. Witono J. R., Marsman J. H., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Improved homopolymer separation to enable the application of ¹H NMR and HPLC for the determination of the reaction parameters of the graft copolymerization of acrylic acid onto starch // *Carbohydrate Research*. 2013. Vol. 370. P. 38–45.
22. Witono J. R., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 103. P. 325–332.
23. Edeleva M., Grekova A., Khlestkin V. One-Pot Synthesis of Gelatinized Maize Starch-Graft-Polyacrylic Acid Films // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 331–336.
24. Zhu Z., Zhang L., Feng X. Introduction of 3-(trimethylammonium chloride)-2-hydroxypropyls onto starch chains for improving the grafting efficiency and sizing property of starch-g-poly(acrylic acid) // *Starch/Stärke*. 2016. Vol. 67. P. 1–11.
25. Jyothi A. N., Sreekumar J., Moorthy S. N., Sajeev M. S. Response surface methodology for the optimization and characterization of cassava starch-g-poly(acrylamide) // *Starch/Stärke*. 2010. Vol. 62. P. 18–27.
26. Parvathy P. C., Jyothi A. N. Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent polymers from cassava starch-g-poly(acrylamide) // *Starch/Stärke*. 2011. Vol. 64. P. 207–218.
27. Parvathy P. C., Jyothi A. N. Water sorption kinetics of superabsorbent hydrogels of saponified cassava starch-graft-poly(acrylamide) // *Starch/Stärke*. 2012. Vol. 64, № 10. P. 803–812.
28. Lele V. Morphological study of graft copolymers of maize starch with Acrylamide and Methacrylamide // *International Journal of Current Research*. 2015. Vol. 7, № 9. P. 19991–19994.
29. Li S., Zheng L., Wang Y., Han X., Sun W., Yue Y., Li D., Yang J., Zou Y. Polyacrylamide-grafted legume starch for wastewater treatment: synthesis and performance comparison // *Polym. Bull.* 2017. Vol. 74, № 11. P. 4371–4392.
30. Mishra S., Mukul A., Sen G., Jha U. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011. Vol. 48. P. 106–111.
31. Nakason C., Wohmang T., Kaesaman A., Kiatkamjornwong S. Preparation of cassava starch-graft-polyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending // *Carbohydrate Polymers*. 2010. Vol. 81. P. 348–357.
32. Zhang M., Lan G., Qiu H., Zhang T., Li W., Hu X. Preparation of ion exchange resin using soluble starch and acrylamide by graft polymerization and hydrolysis // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 26, № 4. P. 3803–3813.

Образец для цитирования:

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Регулирование физико-химических свойств акриловых сополимеров привитой полимеризацией на целлюлозу и крахмал // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 178–188. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-178-188>

Regulation of the Physicochemical Properties of Acrylic Copolymers by Graft Polymerization onto Cellulose and Starch

T. A. Bayburdov, S. L. Shmakov

Telman A. Bayburdov, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>, ACRY-POL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, bta@acrypol.ru

Sergei L. Shmakov, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>, ACRY-POL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, shmakovsl@info.sgu.ru

Scientific literature in English from 2010 to 2019, devoted to the problem of the development of sorbents based on polymeric materials, intended for collecting spilled oil and oil products from the surface of reservoirs, was scanned and analyzed. Three most numerous classes of polymeric sorbent materials (cellulosic mate-



rials, acrylate copolymers and synthetic rubbers) were identified, and the oil sorbents proposed are characterized. Prospects of using sorbents of these classes for cleaning up the surface of reservoirs from oil spills were discussed.

Keywords: polymer, sorbent, oil, cellulose, acrylates, synthetic rubbers.

Received: 21.01.2020 / Accepted: 04.02.2020 / Published: 01.06.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Acknowledgements: *The work was carried out in the framework of Contract between Saratov State University and Gel Plus Ltd. in 2019.*

References

1. Tizzotti M., Charlot A., Fleury E., Stenzel M., Bernard J. Modification of Polysaccharides Through Controlled/Living Radical Polymerization Grafting—Towards the Generation of High Performance Hybrids. *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, vol. 31, pp. 1751–1772.
2. Wu F., Zhang Y., Liu L., Yao J. Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 87, pp. 2519–2525.
3. Mahfoudhi N., Boufi S. Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties. *Cellulose*, 2016, vol. 23, no. 6, pp. 3691–3701.
4. Dai H., Huang H. Synthesis, characterization and properties of pineapple peel cellulose-g-acrylic acid hydrogel loaded with kaolin and sepia ink. *Cellulose*, 2017, vol. 24, no. 1, pp. 69–84.
5. Wichaita W., Samart C., Yoosuk B., Kongparakul S. Cellulose Graft Poly(acrylic acid) and Polyacrylamide: Grafting Efficiency and Heavy Metal Adsorption Performance. *Macromol. Symp.*, 2015, vol. 354, pp. 84–90.
6. Essawy H. A., Mohamed M. F., Ammar N. S., Ibrahim H. S. The promise of a specially-designed graft copolymer of acrylic acid onto cellulose as selective sorbent for heavy metal ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 103, pp. 261–267.
7. Ghazy M. B. M., El-Hai F. A., Mohamed M. F., Essawy H. A. Multifunctional Semi-interpenetrating Superabsorbents from Graft Polymerization of Acrylic Acid on Cellulose in Presence of Fulvic Acid as Potential Slow Release Devices of Soil Nutrients. *Journal of Advances in Chemistry*, 2016, vol. 12, no. 2, pp. 4045–4056.
8. Ye D., Yang J. Ion-responsive liquid crystals of cellulose nanowhiskers grafted with acrylamide. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 134, pp. 458–466.
9. Sanaeishoar H., Sabbaghan M., Argyropoulos D. S. Ultrasound Assisted Polyacrylamide Grafting on Nano-Fibrillated Cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 181, pp. 1071–1077.
10. Yang B., Hua W.-Q., Li L., Zhou Z.-H., Xu L., Bian F.-G., Ji X., Zhong G.-J., Li Z.-M. Robust hydrogel of regenerated cellulose by chemical crosslinking coupled with polyacrylamide network. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, vol. 136, pp. 47811.
11. Li B., Zhang Y., Wu C., Guo B., Luo Z. Fabrication of mechanically tough and self-recoverable nanocomposite hydrogels from polyacrylamide grafted cellulose nanocrystal and poly(acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 198, pp. 1–8.
12. Bai C., Huang X., Xie F., Xiong X. Microcrystalline cellulose surface-modified with acrylamide for reinforcement of hydrogels. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, no. 9, pp. 12320–12327.
13. Liu T., Xue F., Ding E. Cellulose nanocrystals grafted with polyacrylamide assisted by macromolecular RAFT agents. *Cellulose*, 2016, vol. 23, no. 6, pp. 3717–3735.
14. Liu T., Ding E., Xue F. Polyacrylamide and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted cellulose nanocrystals as efficient flocculants for kaolin suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 103, pp. 1107–1112.
15. Zheng Y., Hua S., Wang A. Adsorption behavior of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels. *Desalination*, 2010, vol. 263, pp. 170–175.
16. Lu Q., Gao P., Zhi H., Zhao H., Yang Y., Sun B. Preparation of Cu(II) ions adsorbent from acrylic acid-grafted corn starch in aqueous solutions. *Starch/Stärke*, 2013, vol. 65, pp. 417–424.
17. Ma D., Zhu B., Cao B., Wang J., Zhang J. The Microstructure and Swelling Properties of Poly Acrylic Acid-Acrylamide Grafted Starch Hydrogels. *Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics*, 2016, vol. 55, no. 11, pp. 1124–1133.
18. Tung N. T., Khoi N. V. Kinetics and mechanism of graft polymerization of acrylic acid onto starch initiated with ceric ammonium nitrate. *J. Chem.*, 2010, vol. 48, no. 5, pp. 621–626.
19. Gautam J., Pal M. K., Singh B., Bhatnagar U. Thermal and electrical properties of acrylic acid grafted onto starch by ceric ammonium nitrate and potassium permanganate initiator. *Int. J. Plast. Technol.*, 2011, vol. 15, no. 2, pp. 188–198.
20. Witono J. R., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Graft copolymerization of acrylic acid to cassava starch – Evaluation of the influences of process parameters by an experimental design method. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 90, pp. 1522–1529.
21. Witono J. R., Marsman J. H., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Improved homopolymer separation to enable the application of 1H NMR and HPLC for the determination of the reaction parameters of the graft copolymerization of acrylic acid onto starch. *Carbohydrate Research*, 2013, vol. 370, pp. 38–45.
22. Witono J. R., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Water absorption, retention and the



- swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 103, pp. 325–332.
23. Edeleva M., Grekova A., Khlestkin V. One-Pot Synthesis of Gelatinized Maize Starch-Graft-Polyacrylic Acid Films. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1040, pp. 331–336.
24. Zhu Z., Zhang L., Feng X. Introduction of 3-(trimethylammonium chloride)-2-hydroxypropyls onto starch chains for improving the grafting efficiency and sizing property of starch-g-poly(acrylic acid). *Starch/Stärke*, 2016, vol. 67, pp. 1–11.
25. Jyothi A. N., Sreekumar J., Moorthy S. N., Sajeew M. S. Response surface methodology for the optimization and characterization of cassava starch-g-poly(acrylamide). *Starch/Stärke*, 2010, vol. 62, pp. 18–27.
26. Parvathy P. C., Jyothi A. N. Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent polymers from cassava starch-g-poly(acrylamide). *Starch/Stärke*, 2011, vol. 64, pp. 207–218.
27. Parvathy P. C., Jyothi A. N. Water sorption kinetics of superabsorbent hydrogels of saponified cassava starch-graft-poly(acrylamide). *Starch/Stärke*, 2012, vol. 64, no. 10, pp. 803–812.
28. Lele V. Morphological study of graft copolymers of maize starch with Acrylamide and Methacrylamide. *International Journal of Current Research*, 2015, vol. 7, no. 9, pp. 19991–19994.
29. Li S., Zheng L., Wang Y., Han X., Sun W., Yue Y., Li D., Yang J., Zou Y. Polyacrylamide-grafted legume starch for wastewater treatment: synthesis and performance comparison. *Polym. Bull.*, 2017, vol. 74, no. 11, pp. 4371–4392.
30. Mishra S., Mukul A., Sen G., Jha U. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, vol. 48, pp. 106–111.
31. Nakason C., Wohmang T., Kaesaman A., Kiatkamjornwong S. Preparation of cassava starch-graft-polyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 81, pp. 348–357.
32. Zhang M., Lan G., Qiu H., Zhang T., Li W., Hu X. Preparation of ion exchange resin using soluble starch and acrylamide by graft polymerization and hydrolysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26, no. 4, pp. 3803–3813.

Cite this article as:

Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Regulation of the Physicochemical Properties of Acrylic Copolymers by Graft Polymerization onto Cellulose and Starch. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 178–188 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-178-188>
