



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.23.022.346: 544.723.5

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11728

### **Влияние дибутилсебагината на сорбционные свойства композиционного суперсорбента на основе хитозана**

**Андрей Викторович Сорокин, Мария Сергеевна Лавлинская** 

Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, maria.lavlinskaya@gmail.com 

**Аннотация.** Композиционные суперсорбенты, сочетающие в себе как акрилатные, так и биодegradуемые звенья, являются более экологичными продуктами по сравнению с полностью синтетическими аналогами, однако их равновесная степень набухания,  $Q_e$ , как правило, ниже, чем у последних. В связи с чем поиск новых подходов по увеличению этого параметра является актуальной задачей современной химии. Перспективным способом решения этой задачи представляется использование пластификаторов – низкомолекулярных соединений, повышающих сегментарную и молекулярную подвижность макромолекул. Целью настоящей работы является исследование влияния присутствия дибутилсебагината на сорбционные свойства композиционных суперсорбентов, содержащих хитозан. Дибутилсебагинат известен как пластификатор многих промышленно значимых полимеров, в том числе, производных целлюлозы, а также является менее токсичным по сравнению с часто применяемыми фталатами. Радиальной осадительной полимеризацией с веществным иницированием получены суперсорбенты на основе акриловой кислоты и акриламида, содержащие 10 % масс. хитозана с различными молекулярными массами: 20, 200 и 600 кДа. Структура получаемых суперсорбентов подтверждена методом ИК-Фурье-НПВО-спектроскопии, а морфология их поверхностей изучена растровой электронной микроскопией. Найдено, что с повышением молекулярной массы используемого полисахарида наблюдается снижение равновесной степени набухания образующегося композиционного суперсорбента в дистиллированной воде. В случае набухания в 0.15 М растворе NaCl происходит резкое снижение значений  $Q_e$ . Присутствие дибутилсебагината повышает равновесную степень набухания в дистиллированной воде суперсорбентов, полученных на основе хитозана с молекулярными массами 200 и 600 кДа. Повышение значений  $Q_e$  коррелирует с величиной молекулярной массы полисахарида: чем она выше, тем ярче выражен эффект присутствия дибутилсебагината. Исследование кинетики набухания суперсорбентов показало, что вне зависимости от присутствия дибутилсебагината процесс является двухстадийным: наблюдается этап быстрой и медленной сорбции воды. С использованием математических кинетических моделей показано, что набухание контролируется хемосорбцией, а на медленной стадии набухания существенную роль играет диффузия молекул воды внутри фазы суперсорбента. Таким образом, использование дибутилсебагината – перспективный подход к повышению равновесной степени набухания композиционных суперсорбентов на основе хитозана с молекулярной массой более 200 кДа.

**Ключевые слова:** композиционные суперсорбенты, хитозан, дибутилсебагинат, пластификация, кинетика набухания, равновесная степень набухания.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030 Севастопольского государственного университета, стратегический проект № 3. Данные ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

**Для цитирования:** Сорокин А.В., Лавлинская М.С. Влияние дибутилсебагината на сорбционные свойства композиционного суперсорбента на основе хитозана // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 938-947. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11728>



Original article

## The influence of dibutyl sebacate on the sorption properties of a composite superabsorbent based on chitosan

Andrey V. Sorokin, Maria S. Lavlinskaya<sup>✉</sup>

Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, maria.lavlinskaya@gmail.com<sup>✉</sup>

**Abstract.** Composite superabsorbents, combining both acrylate and biodegradable units, are more environmentally friendly products compared to fully synthetic analogues, however, their equilibrium degree of swelling  $Q_e$ , usually, lower than the latter. Therefore, the search for new approaches to increase this parameter is an urgent task of modern chemistry. A promising way to solve this problem seems to be the use of plasticizers - low-molecular compounds that increase the segmental and molecular mobility of macromolecules. The purpose of this study was investigation of the effect of the presence of dibutyl sebacate on the sorption properties of composite superabsorbents containing chitosan. Dibutyl sebacate is known as a plasticizer for many industrially important polymers, including cellulose derivatives, and is also less toxic than commonly used phthalates. Superabsorbents based on acrylic acid and acrylamide containing 10 wt.% chitosan with different molecular weights: 20, 200, and 600 kDa were obtained by radical precipitation polymerization with substance initiation. The structure of the resulting superabsorbents was confirmed by FTIR spectroscopy, and the morphology of their surfaces was studied by scanning electron microscopy. With an increase in the molecular weight of the polysaccharide used, a decrease in the equilibrium degree of swelling of the resulting composite superabsorbent in distilled water was observed. In the case of swelling in a 0.15 M NaCl solution, a sharp decrease in  $Q_e$  values occurred. The presence of dibutyl sebacate increased the equilibrium degree of swelling in distilled water of superabsorbents obtained based on chitosan with molecular weights of 200 and 600 kDa. The increase in  $Q_e$  values correlated with the molecular weight of the polysaccharide: the higher it was, the more pronounced was the effect of the presence of dibutyl sebacate. A study of the swelling kinetics of superabsorbents showed that, regardless of the presence of dibutyl sebacate, the process is two-stage: a stage of fast and slow water sorption was observed. Using mathematical kinetic models, it was shown that swelling was controlled by chemisorption, and at the slow stage of swelling, the diffusion of water molecules inside the superabsorbent phase played a significant role. Thus, the use of dibutyl sebacate is a promising approach to increasing the equilibrium degree of swelling of composite superabsorbents based on chitosan with a molecular weight of more than 200 kDa.

**Keywords:** composite superabsorbents, chitosan, dibutyl sebacate, plasticization, swelling kinetics, equilibrium degree of swelling.

**Acknowledgments:** the study was supported by the Priority-2030 program of Sevastopol State University, strategic project No. 3. IR spectroscopy and scanning electron microscopy data were obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

**For citation:** Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S. The influence of dibutyl sebacate on the sorption properties of a composite superabsorbent based on chitosan. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 938-947. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11728>

### Введение

Мировое изменение климата не проходит бесследно для Российской Федерации. Так многие южные европейские регионы РФ всегда славились своими плодородными землями, способными вырастить огромное количество промышленно значимых сельскохозяйственных культур. Однако малоснежные зимы, длительные летние засухи, ветровая эрозия и рост антропогенного воздействия приводят к значительному ухудшению качества

почвы, что негативно сказывается и на эффективности хозяйственной деятельности человека. Согласно Доктрине продовольственной безопасности Российской Федерации следует защищать и сохранять сельскохозяйственные угодья от водной и ветровой эрозии, а также опустынивания. Обеспечить выполнение указанных критериев может внедрение в агротехнологии суперабсорбентов – полимерных материалов, способных поглощать, удерживать и контролируемо высвобождать жидкости, прежде всего –

воду, в количествах, в сотни раз превосходящих их собственную массу [1].

Одним из важнейших параметров, обеспечивающих возможность практического использования суперабсорбентов, является равновесная степень набухания суперабсорбента  $Q_e$  – максимальное количество жидкости, которое может поглотить полимер [2]. На величину этого параметра оказывают влияние различные факторы, среди которых среда набухания и состав суперабсорбента [3]. Так, например, известно, что для композиционных суперабсорбентов, включающих в состав различные полисахариды, наблюдается значительное снижение равновесной степени набухания с увеличением доли этого компонента [4, 5]. Этот факт может значительно сузить возможности применения композиционных суперабсорбентов, являющихся более экологичными продуктами, масштабное использование которых сопровождается меньшей экологической нагрузкой на окружающую среду, по сравнению с аналогами, не содержащими биodeградируемых углеводных фрагментов. В связи с этим поиск способов увеличения равновесной степени набухания композиционных суперабсорбентов является актуальной задачей современной химии полимеров.

Анализ литературных данных на обозначенную выше тему позволил выявить ряд подходов, используемых для увеличения водопоглощающей способности суперабсорбентов. Так, Кабири и соавторы [6] предложили подход, заключающийся в развитии поверхности суперабсорбента на основе акриловой кислоты путем введения порогенов – гидрокарбоната натрия, ацетона или их смеси – для придания суперабсорбенту пористой структуры. В результате показано, что такая модификация приводит к увеличению скорости набухания образцов суперабсорбентов и повышению равновесной степени набухания на 10 %. Однако подобный подход не обеспечивает значительного увеличения целевого параметра,

и, кроме того, может негативно сказываться на механической прочности суперабсорбентов, что также является важным параметром для их промышленного использования.

В предыдущей нашей работе мы показали, что внесение 5% масс. дибутилсукцината в композиционные суперабсорбенты, содержащие 10 или 20% масс. натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, приводит к повышению равновесной степени набухания до 51% [5]. Подобный эффект достигается за счет подавления возможности образования дополнительных поперечных водородных связей между фрагментами карбоксиметилцеллюлозы, акриламида и акриловой кислоты – эффект пластификации. Кроме того, стоит отметить, что предложенный пластификатор – дибутиловый эфир алифатической янтарной кислоты – характеризуется значительно более низкой токсичностью по сравнению с традиционно широко применяемыми ароматическими фталатами. Рассмотренные аспекты позволяют использовать предложенный подход для дальнейшего масштабирования как исследований, так и синтеза суперабсорбирующих полимеров.

В настоящем исследовании мы хотим расширить спектр используемых для синтеза суперабсорбентов с улучшенной влагопоглощающей способностью полисахаридов и пластификаторов. В связи с чем целью настоящей работы является исследование влияния присутствия дибутилсебагината на сорбционные свойства композиционных суперабсорбентов, содержащих хитозан.

### Экспериментальная часть

В работе использован хитозан с молекулярными массами 20, 200 и 600 кДа, степень деацетилирования – 0.73-0.78 (ЗАО «Биопрогресс», РФ). Акриловая кислота (extra pure, > 98%, Sigma Aldrich) дистиллировалась в вакууме непосредственно перед синтезом суперабсорбентов ( $T_{кип} = 45^\circ\text{C}/15 \text{ мм.рт.ст.}$ ). Акриламид,



*N,N*-метилден-бис-акриламид, персульфат калия (все extra pure, >98%, Sigma Aldrich) очищались перекристаллизацией из воды. Ледяная уксусная кислота, обезвоженный изопропиловый спирт и гидроксид калия (ч.д.а., ООО «Вектон») использовались для растворения хитозана и пост-синтетической обработки суперабсорбентов. Бутанол-1 и себаценовая кислота (х.ч., ООО «Вектон») использовались в синтезе дибутилсебацата без дополнительной очистки. Дибутилсебацат (ДБС) получали согласно методике, представленной в [7].

Синтез суперабсорбентов осуществляли по следующей методике: 0.440 г хитозана помещали в термостатируемый реактор, снабженный холодильником, механической мешалкой и линией подачи азота для дегазации, и растворяли при интенсивном перемешивании в 50 см<sup>3</sup> 2%-ной масс. уксусной кислоты. Затем в реактор вносили раствор, содержащий 10 мл воды, 3.000 г акриловой кислоты, 1.000 г акриламида, 0.044 г персульфата калия и 0.022 г *N,N*-метилден-бис-акриламида, и выдерживали при 80°C в течение 2 ч. Полученный продукт растирали с 1.63 г гидроксида калия, растворенном в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, погружали в изопропиловый спирт и оставляли в течение суток для удаления растворимых соединений и избытка воды, перемалывали с 2 (0.088 г) или 5 (0.220 г)% масс. дибутилсебацата, и сушили в вакууме до постоянной массы. После сушки выход продуктов составлял 87-92%. Полученные суперабсорбенты не растворялись в воде, этаноле, изопропиловом спирте и ацетоне. Полиакрилатный образец сравнения получали аналогичным способом, за исключением внесения хитозана в реакционную массу.

Для подтверждения структуры полученных суперабсорбентов использовали метод ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на приборе Bruker Vertex 70

(Bruker Optics GmbH), оснащенным НПВО-приставкой Platinum с призмой из селенида цинка. Диапазон регистрации составлял 400-4000 см<sup>-1</sup>, разрешение – 2 см<sup>-1</sup>, съемка осуществлялась в течение 4 циклов по 32 сканирования каждый. Полученные результаты обрабатывали с помощью ПО Omnic 9.0.

Для исследования морфологии поверхности синтезированных суперабсорбентов использовали метод растровой электронной микроскопии. Микрофотографии получали на приборе JEOL JSM-6380LV (JEOL), образцы перед исследованием напыляли золотом, толщина покрытия составляла 10 нм.

Исследование кинетики набухания и определение величины равновесной степени набухания осуществляли в дистиллированной воде (рН=6.5±0.3) или в 0.15 М растворе NaCl согласно методике, представленной в [8]. Равновесную степень набухания,  $Q_e$ , или степень набухания в момент времени  $t$ ,  $Q_t$ , рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где  $m_1$  и  $m_0$  – массы набухшего и сухого образцов, г, соответственно. Эксперимент для каждого образца повторялся трижды. Полученные результаты обрабатывали с помощью ПО MS Excel, и представляли в виде значения ± стандартное отклонение, рассчитав из результатов трех независимых экспериментов ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ).

Для исследования механизма набухания суперабсорбентов результаты экспериментов по кинетике набухания обрабатывали с помощью известных математических моделей:

кинетическая модель набухания псевдопервого порядка [9]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t, \quad (2)$$

кинетическая модель набухания псевдодвухго порядка [10]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, \quad (3)$$

модель Ритгера-Пеппаса [11]:

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} = k \times t^n, \quad (4)$$

или в логарифмической форме:

$$\ln F = \ln Q_t - \ln Q_e = \ln k + n \ln t, \quad (5)$$

где  $k_1$  или  $k_2$  – константа скорости набухания модели псевдопервого или псевдодовторного порядка,  $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ;  $F$  – фракционная степень набухания в момент времени  $t$ ;  $k$  – структурный параметр,  $n$  – степенной показатель, отражающий тип диффузии.

Для определения коэффициента диффузии использовали метод кратковременной аппроксимации [12], который применим только на ранних стадиях набухания, не превышающих 60% от равновесного значения. Для сферических частиц коэффициент диффузии,  $D$ ,  $\text{см}^2/\text{мин}$ , рассчитывается по формуле [13]:

$$\frac{Q_t}{Q_e} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi r^2}}, \quad (6)$$

где  $r$  – радиус частицы, см. Величина тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах  $Q_t/Q_e - t^{1/2}$ , соответствует значению коэффициента диффузии.

### Обсуждение результатов

Синтез суперабсорбентов на основе хитозана. Суперабсорбенты с различным содержанием полисахарида получали свободнорадикальной осадительной полимеризацией в водной среде при температуре  $80^\circ\text{C}$  с использованием вещества инициирования. В качестве источника биodeградируемых звеньев был выбран хитозан – модифицированный полисахарид, получаемый деацетилированием природного хитина. Представляет собой статистический линейный сополимер  $D$ -глюкозамина и  $N$ -ацетил- $D$ -глюкозамина, соединенных между собой  $1,4$ - $\beta$ -гликозидными связями. Соотношения реагирующих компонентов были выбраны на основе ранее проведенного исследования [4] как обеспечивающие максимальную величину равновесной степени набухания.

Механизм образования пространственной структуры суперабсорбента

можно описать следующим образом: в результате термического распада инициатора персульфата калия образуются сульфат-ионы-радикалы, превращающиеся в гидроксид-радикалы после контакта с водой и после взаимодействующие с амино- и гидроксильными группами хитозана. В результате этого процесса образуются макрорадикалы, которые хаотично взаимодействуют с сомономерами акриловой кислотой и акриламидом, образуя привитые цепи на полисахаридных макромолекулах, и сшивающим агентом  $N,N$ -метилден-бис-акриламидом. Обрыв растущих цепей происходит преимущественно за счет рекомбинации, формирующей пространственную сетку полимера (схема 1).

Типичный ИК-спектр суперабсорбента на основе хитозана (рис. 1) содержит следующие характеристические полосы пропускания: при  $1121$  и  $1162 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям пиранозного цикла, включая неразрешившиеся моды колебаний  $\text{C-OH}$  и  $\text{C-O-C}$ , и гликозидной связи фрагментов хитозана соответственно; полосы при  $1397$  и  $1456 \text{ см}^{-1}$ , описывающие симметричные и асимметричные колебания диссоциированных карбоксильных групп остатков акриловой кислоты; при  $1556$  и  $1662 \text{ см}^{-1}$  – амид II и амид I остатков акриламида, сшивающего агента и хитозана, при  $2923$  и  $3195 \text{ см}^{-1}$ , отражающие колебания метиленовых групп и ассоциированных гидроксильных групп остатков хитозана и связанных с полимером молекул воды [14, 15]. В ИК-спектрах образцов, содержащих дибутилсебацинат, появляется новая полоса пропускания в области  $1736 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания  $-\text{COO}-$  сложного эфира [16].

Исследование морфологии поверхности образцов показало (рис. 2), что введение хитозана приводит к образованию более развитой поверхности. Для синтетического акрилатного суперабсорбента характерна гладкая поверхность с явно выраженными слоистыми следами сколов, в

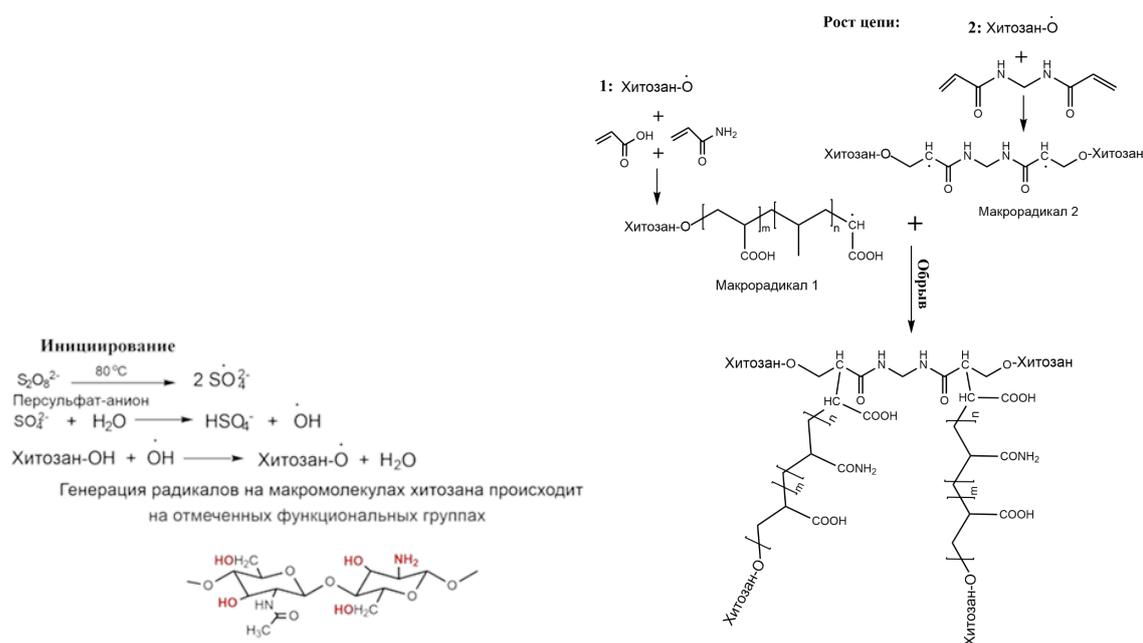


Схема 1. Предполагаемый механизм процесса образования композиционного суперабсорбента.  
 Scheme 1. The possible mechanism of the superabsorbent formation

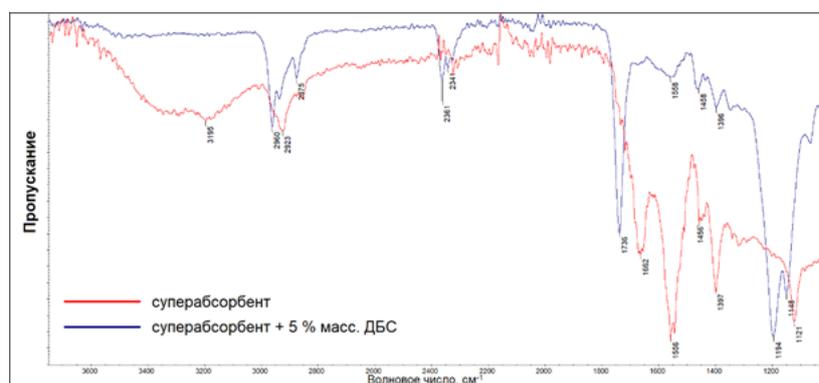


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных суперабсорбентов  
 Fig. 1. The FTIR spectra of the superabsorbents obtained

то время как композиционные полимеры, содержащие хитозан, имеют поверхность, покрытую системой углублений и выступов. Изменение морфологии поверхности хитозансодержащих суперабсорбентов по сравнению с акрилатным аналогом указывает на включение хитозана в состав композиционного суперабсорбента.

Сорбционные свойства композиционных суперабсорбентов. Известно, что способность к набуханию суперабсорбирующих полиэлектролитов определяется не только их составом, но и средой набухания, в первую очередь – величиной

ионной силы раствора [17]. Значения равновесной степени набухания определяли в дистиллированной воде и растворе хлорида натрия (табл. 1). Как видно из представленных данных, величина  $Q_e$  уменьшается с увеличением величины молекулярной массы хитозана вне зависимости от присутствия дибутилсебагината (ДБС). Для образцов, полученных с использованием хитозана с молекулярной массой (ММ) 20 кДа (ХТ320, где число после дефиса – массовый процент содержания ДБС), присутствие добавки не оказывает значительного влияния на равно-

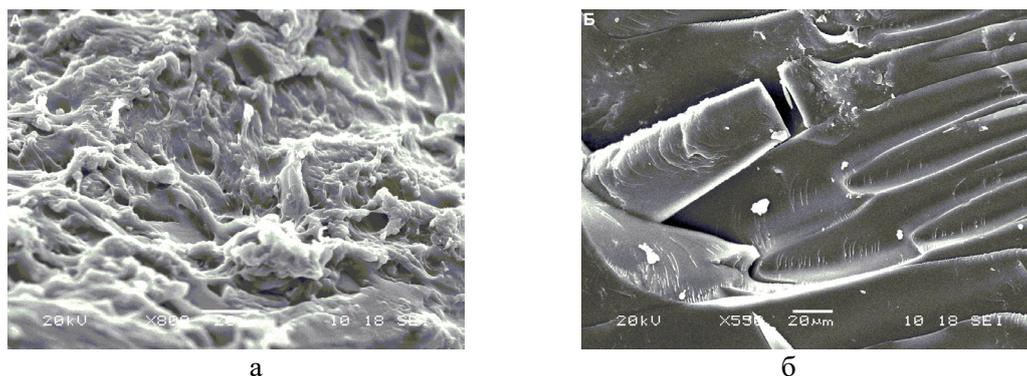


Рис. 2. Микрофотографии поверхности суперабсорбентов: а – содержащих 10 % масс. хитозана, б – акрилатного суперабсорбента

Fig. 2. The SEM images of the chitosan-based (A) and acrylate (B) superabsorbents

Таблица 1. Величины равновесной степени набухания композиционных суперабсорбентов в различных средах.

Table 1. Equilibrium swelling ratio values of the superabsorbents obtained.

№ п/п	Образец	Равновесная степень набухания, $Q_e$	
		Дистиллированная вода	0.15 М NaCl
1	ХТ320-0	520±6	57±0.9
2	ХТ320-2	526±5	55±0.2
3	ХТ320-5	524±7	56±0.6
4	ХТ3200-0	340±9	49±0.4
5	ХТ3200-2	412±4	53±0.3
6	ХТ3200-5	385±7	51±0.3
7	ХТ3600-0	314±6	43±0.2
8	ХТ3600-2	389±5	50±0.4
9	ХТ3600-5	400±5	51±0.5

весную степень набухания. Для полимеров, синтезированных на основе хитозана с ММ 200 кДа (образцы ХТ3200), наблюдается увеличение значений равновесной степени набухания при внесении ДБС. Такое же поведение характерно и для суперабсорбентов, полученных с хитозаном с ММ 600 кДа (образцы ХТ3600), причем для последних эффект наиболее выражен: при внесении 5% масс. дибутилсебагината величина  $Q_e$  увеличивается на 27%.

Значения равновесной степени набухания суперабсорбентов в растворе электролита значительно ниже значений, достигаемых в дистиллированной воде вне зависимости от присутствия ДБС. Этот ожидаемый результат объясняется снижением осмотического давления в фазе

суперабсорбента, а также эффектом электростатического экранирования ионов [18].

На рис. 3 представлена зависимость степени набухания от времени контакта суперабсорбентов с дистиллированной водой – кинетика сорбции. Кинетические кривые, полученные для всех образцов, имеют схожую форму: на них можно выделить две стадии – быстрое и медленное набухание, после которого происходит достижение равновесия.

Для уточнения механизма взаимодействия суперабсорбентов с водой и влияния присутствия дибутилсебагината на этот процесс, эти результаты были обработаны с помощью математических кинетических моделей набухания (рис. 4). Для обработки выбраны образцы ХТ3600-0 и

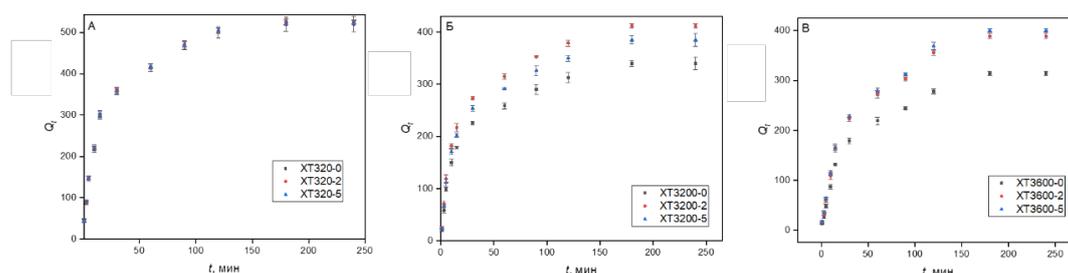


Рис. 3. Кинетические кривые набухания суперабсорбентов, полученных на основе хитозана с молекулярной массой 20 кДа (А), 200 кДа (Б) и 600 кДа (В). Эксперименты проведены в дистиллированной воде.

Fig. 3. The swelling kinetic profiles of superabsorbents based on chitosan with molecular weight of 20 kDa (A), 200 kDa (B), and 600 kDa (C). The results were obtained in distilled water.

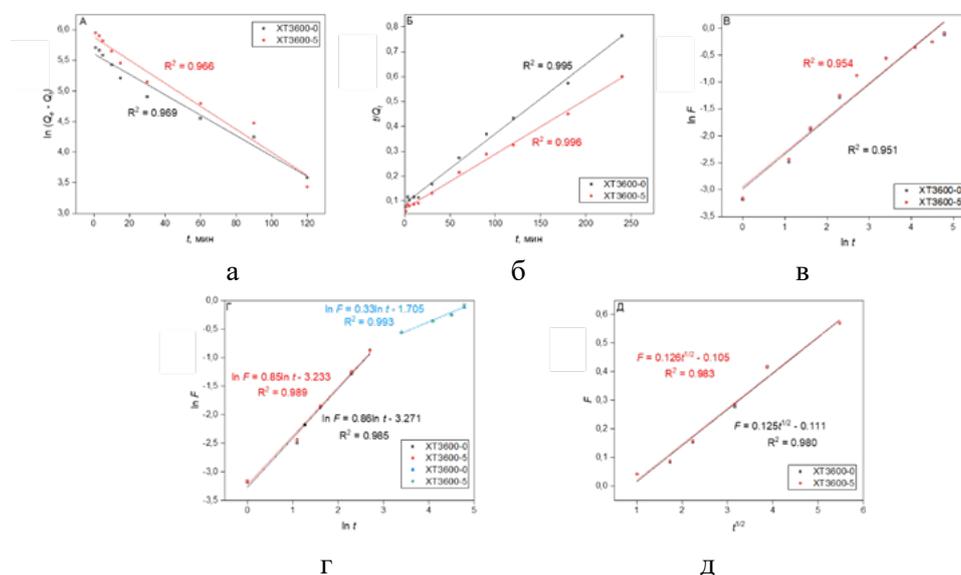


Рис. 4. Обработка экспериментальных данных по кинетике набухания математическими моделями: а – модель псевдопервого порядка; б – модель псевдовторого порядка; в – модель Ритгера-Пеппаса; г – модель Ритгера-Пеппаса, примененная отдельно для быстрой и медленной стадий сорбции; д – определение коэффициента диффузии методом краткосрочной аппроксимации.

Fig. 4. Processing of the experimental data by the kinetic mathematical models: а is pseudo-first-order model; б is pseudo-second-order model; в is Ritger-Peppas model; г is Ritger-Peppas model applied separately for both fast and slow sorption stages; д is diffusion coefficient evaluation.

ХТ3600-5, для которых эффект присутствия ДБС выражен наиболее ярко. На основании величины коэффициента детерминации  $R^2$  выбиралась модель, наиболее адекватно описывающая процесс сорбции воды. Установлено, что для обоих образцов, т.е. вне зависимости от присутствия дибутилсебацината, такой является модель псевдовторого порядка ( $R^2 > 0.99$ ). Эта модель основана на концепции хемо-

сорбции, таким образом, можно заключить, что именно этот фактор контролирует набухание синтезированных суперабсорбентов.

Способ проникновения молекул воды в фазу суперабсорбента также может оказывать влияние на набухающую способность полимера. Для того чтобы выявить тип диффузии воды, модель Ритгера-Пеппаса была отдельно применена к быстрой и медленной стадиям сорбции (рис. 4г).

Графически найденные значения степенного показателя  $n$  для обоих полимеров на этапе быстрой сорбции отвечают условию  $0.5 < n < 1$ , что соответствует аномальной или нефиковской диффузии, при которой скорость релаксации полимерной сетки и скорость диффузии молекул воды внутри нее практически равны [19]. При переходе к медленной стадии сорбции, значение  $n$  изменяется ( $n < 0.5$ ), что указывает на процесс псевдофиковской диффузии, при котором скорость релаксации полимерной сетки значительно ниже скорости диффузии молекул воды. Подобное поведение характерно для полимеров с высокой степенью ионизации [20]. Таким образом, можно заключить, что на медленной стадии сорбции диффузия молекул воды внутрь полимерной фазы также оказывает значительное влияние на процесс набухания суперабсорбентов. Также стоит отметить, что внесение дибутилсебацата не оказывает влияния на тип диффузии.

На рис. 4д представлены зависимости фракционного набухания суперабсорбентов от  $t^{1/2}$ , необходимые для расчета коэффициента диффузии методом краткосрочной аппроксимации. Результаты определения значения величины  $D$  коррелируют с результатами, полученными в ходе обработки экспериментальных данных, и показывают практически равные значения коэффициента диффузии (0.125

и 0.126 см<sup>2</sup>/мин для образцов ХТ3600-0 и ХТ3600-5 соответственно) на этапе быстрой сорбции для обоих рассматриваемых суперабсорбентов.

### Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что повышение молекулярной массы хитозана, используемого при синтезе композиционного суперабсорбента, приводит к снижению равновесной степени набухания последнего. Внесение дибутилсебацата повышает значения  $Q_e$  для полимеров, полученных на основе хитозана со значениями молекулярных масс 200 и 600 кДа и не оказывает влияния на суперабсорбент, синтезированный на основе хитозана с молекулярной массой 20 кДа. Для всех полученных суперабсорбентов характерен двухстадийный механизм набухания, контролируемый хемосорбцией воды, однако, на второй стадии – медленное набухание – возрастает влияние диффузии воды.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Li S., Gang C., Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation, performance, and socioeconomic impacts, *J. Clean. Prod.*, 2020; 251: 119669. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119669>
2. Ahmed E.M., Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *J. Adv. Res.*, 2015; 6: 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
3. Ganji F., Farahani S.V., Vasheghani-Farahani E., Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review, *Iran. Polym. J.*, 2010; 19: 375-398.

4. Sorokin A., Lavlinskaya M., Synthesis of the superabsorbents enriched in chitosan derivatives with excellent water absorption properties, *Polym. Bull.*, 2022; 79: 407-427. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03521-9>
5. Sorokin A., Sukhanov P., Popov V., Kannykin S., Lavlinskaya M., A new approach to increasing the equilibrium swelling ratio of the composite superabsorbents based on carboxymethyl cellulose sodium salt, *Cellulose*, 2022; 29: 159-173. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04326-3>
6. Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J., Novel approach to highly porous superabsorbent hydrogels: synergistic effect of porogens on porosity and swelling rate, *Polym. Int.*



- 2003; 52; 1158-1164.  
<https://doi.org/10.1002/pi.1218>
7. Sorokin A.V., Lavlinskaya M.S., Olshannikova S.S., Holyavka M.G. Patent RF, № 2778234, 2022. (In Russ.)
8. Borsagli F.G.L.M., Ciminelli V.S.T., Ladeira C.L., Haas D.J., Lage A.P., Mansur H.S., Multi-functional eco-friendly 3d scaffolds based on n-acyl thiolated chitosan for potential absorption of methyl orange and antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa*, *J. Env. Chem. Eng.*, 2019; 7: 103286. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103286>
9. Revellame E.D., Fortela D.L., Sharp W., Hernandez R., Zappi M.E., Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Eng. Technol.*, 2020; 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
10. Ho Y., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 1999; 34; 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
11. Peppas N.A., Khare A.R., Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 1993; 11: 1-35. [https://doi.org/10.1016/0169-409X\(93\)90025-Y](https://doi.org/10.1016/0169-409X(93)90025-Y)
12. Olad A., Zebhi H., Salari D., Mirmohseni A., Reyhanitabar A., A promising porous polymer-nanoclay hydrogel nanocomposite as water reservoir material: synthesis and kinetic study, *J. Porous Mater.*, 2018; 25: 665-675. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0479-x>
13. Ritger P.L., Peppas N.A., A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *J. Control. Release*, 1987; 5: 37-42. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(87\)90035-6](https://doi.org/10.1016/0168-3659(87)90035-6)
14. Fang S., Wang G., Li P., Xing R., Liu S., Qin Y., Yu H., Chen X., Li K., Synthesis of chitosan derivative graft acrylic acid superabsorbent polymers and its application as water retaining agent, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018; 115: 754-761. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.072>
15. Liu X., Li X., Lu Z., Miao X., Feng Y., Modified acrylic-based superabsorbents with hydrophobic monomers: synthesis, characterization and swelling behaviors, *J. Polym. Res.*, 2010; 18: 897-905. <https://doi.org/10.1007/s10965-010-9487-0>
16. Arokiaraj R.G., Raju R., Ravikumar S., Sivakumar K., Bhanuprakash P., Pandiyan V., Excess thermodynamic properties and FTIR studies of binary mixtures of aniline with esters at different temperatures, *Chem. Data Collect.*, 2022; 37: 100807. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100807>
17. Richbourg N.R., Peppas N.A., The swollen polymer network hypothesis: Quantitative models of hydrogel swelling, stiffness, and solute transport, *Prog. Polym. Sci.*, 2020; 105: 101243. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101243>
18. Mahon R., Balogun Y., Oluyemi G., Njuguna J., Swelling performance of sodium polyacrylate and poly (acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt, *SN Appl. Sci.* 2020; 2: 17.
19. Peppas N.A., Brannon-Peppas L., Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods, *J. Food Eng.* 1994; 22: 189-210. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85861-037-5.50015-1>
20. Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A., Dynamic swelling behaviour of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003; 89: 1606-1613. <https://doi.org/10.1002/app.12337>

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.В. Сорокин** – младший научный сотрудник НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории», Севастопольский государственный университет; Севастополь, Россия

**М.С. Лавлинская** – к.х.н., старший научный сотрудник НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории», Севастопольский государственный университет; Севастополь, Россия

**A.V. Sorokin** – Junior Researcher of Bioresource Potential of Seaside territory Laboratory, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, e-mail: [andrew.v.sorokin@gmail.com](mailto:andrew.v.sorokin@gmail.com)

**M.S. Lavlinskaya** – PhD (Chem), Senior Researcher of Bioresource Potential of Seaside territory Laboratory, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia; e-mail: [maria.lavlinskaya@gmail.com](mailto:maria.lavlinskaya@gmail.com)

Статья поступила в редакцию 23.03.2023; одобрена после рецензирования 01.08.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 23.03.2023; approved after reviewing 01.08.2023; accepted for publication 02.08.2023.