



**UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU**
Wydział Chemii

Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów

Mgr Elżbieta Czarnecka

Rozprawa doktorska

**OPRACOWANIE I WDROŻENIE DO PRODUKCJI
BIODEGRADOWALNYCH UKŁADÓW
POLIMEROWYCH O WŁAŚCIWOŚCIACH
CHŁONNYCH I ROZPROWADZAJĄCYCH CIECZ**

PROMOTOR

dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK

OPIEKUN POMOCNICZY

Mgr inż. Jarosław Aleksander

Toruń 2022

**DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION FOR
THE PRODUCTION OF BIODEGRADABLE
POLYMER SYSTEMS WITH ABSORBENT
AND LIQUID DISTRIBUTING PROPERTIES**



Praca powstała w wyniku realizacji programu „Doktorat wdrożeniowy”
w ramach zatrudnienia w Zakładzie Wyrobów Higienicznych w firmie
Plastica Sp. z o.o. w Kowalewie Pomorskim.

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu dr hab. Jackowi Nowaczykowi prof. UMK za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej, cierpliwość i wyrozumiałość oraz motywację do krytycznego spojrzenia na problematykę badawczą.

Szczególne podziękowania pragnę złożyć Panu Profesorowi za pomoc w jasnym formułowaniu myśli naukowej oraz inspirację do zgłębiania zagadnień naukowych.

Chciałam wyrazić głęboką wdzięczność Panu Jarosławowi Aleksandrowi, bez którego moja praca doktorska nie mogłaby powstać. Dziękuję za daną mi szansę, za inspirację do badań, niezastąpioną pomoc w planowaniu doświadczeń oraz kreatywne podejście w poszukiwaniu rozwiązań napotkanych problemów. Pragnę również podziękować za motywację do opracowania samodzielnych koncepcji na tle istniejącej literatury naukowej i baz patentowych.

Pragnę podziękować Panu Prezesowi Romanowi Grzymowiczowi za zgodę na rozpoczęcie studiów doktoranckich, możliwość pracy i realizacji projektu w firmie.

Dziękuję Panom Tomaszowi Szwedowi i Sławomirowi Safianowi za możliwość realizacji pomysłu w Zakładzie Wyrobów Higienicznych oraz pomoc w określeniu konkretnej ścieżki rozwoju projektu.

Szczególne wyrazy wdzięczności składam Pani dr Ewelinie Jakubowskiej za przekazaną wiedzę, pomoc w zakresie technik eksperymentalnych, prawdziwie naukową atmosferę w pracy oraz bezinteresowną życzliwość.

Szczególne chciałabym podziękować koleżankom Emilii Ligowskiej, Justynie Biesiadzie, Patrycji Poskard i Ewelinie Lewandowskiej-Kania za bezinteresowną życzliwość, dobre słowo, motywację i pomoc w rozwiązywaniu wszelkich trudności.

Chciałabym również podziękować rodzinie oraz przyjaciołom, za nieustanne wsparcie oraz motywację. W szczególności dziękuję mojemu mężowi Michałowi za nigdy niegasnącą wiarę we mnie i moje możliwości.

Niniejszą pracę pragnę dedykować mojemu synkowi Ignasiowi, który zmienił moje patrzenie na cały mój świat „Wygląda na to, że marzenia wybierają najbardziej wyboistą z dróg, żeby uruchomić proces spełniania”.

Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń.....	7
Wprowadzenie	9
Cel i założenia rozprawy doktorskiej	13
I. Część ogólna.....	16
1. Chłonne produkty higieniczne (AHP)	16
1.1. Normy i przepisy prawne.....	16
1.2. Analiza chłonnych produktów higienicznych pochodzenia petrochemicznego	19
2. Koszty stosowania biodegradowalnej jednorazowej, wielorazowej oraz hybrydowej pieluchy	21
3. Walory środowiskowe	24
4. Zrównoważony rozwój polimerów biodegradowalnych	25
II. Część badawcza	27
1. Własny projekt biodegradowalnego wkładu chłonnego o nazwie UNIVERSE wraz z kompostowalnym pokrowcem.....	27
2. Polimery superchłonne.....	42
3. Półnaturalne superabsorbenty bazujące na skrobi i kwasie akrylowym	44
4. Superabsorbenty bazujące na skrobi, kwasie akrylowym, akrylamidzie, poli(alkoholu winylowym), metakrylanie 2-hydroksyetylu i kwasie 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowym	47
5. Superabsorbenty bazujące na karboksymetyloskrobi i chitozanie.....	52
Wnioski.....	61
Bibliografia	64
Konferencje i szkolenia	72
Granty	73
Streszczenie rozprawy doktorskiej	74
Summary of doctoral thesis	76
Oświadczenia współautorów	78
Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej	85
Andrzejewska, E.; Nowaczyk, J. Biodegradowalne Układy Polimerowe. <i>Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk. Tom 1</i> ; Szyk, E., Grabska-Zielińska, S., Kmiecik, A., Filipiak-Szok, A., Eds.; Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika: Toruń, 2020; pp. 11–24 ISBN 978-83-231-4362-8.....	86
Czarnecka E., Nowaczyk J., Semi-Natural Superabsorbents Based on Starch-g-poly(acrylic acid): Modification, Synthesis and Application, <i>Polymers</i> , 2020, 12, 1794, doi: 10.3390/polym12081794.	102
Czarnecka E., Nowaczyk J., <i>Swelling Properties of Biodegradable Superabsorbent Polymers</i> , Sustainable Chemical Engineering 2020, 2, 1-7.	122
Czarnecka E., Nowaczyk J., <i>Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-</i>	

<i>Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid</i> , International Journal of Molecular Sciences, 2021 Apr 21;22 (9):4325. doi: 10.3390/ijms22094325.....	130
Czarnecka E., Nowaczyk J., Prochoń M., Masek A., <i>Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin</i> , International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23 (10), 5386, doi: 10.3390/ijms23105386....	155
Czarnecka E., Walczak M., Kumar G., Piechota G., Nowaczyk J., <i>Degradation of biodegradable diapers as an element circular economy in waste containing various plastics</i> , Journal of Cleaner Production, 2022, JCLEPRO-D-22-14993R2	185

Wykaz skrótów i oznaczeń

AA	Kwas akrylowy (ang. <i>acrylic acid</i>)
ADL	Warstwa rozprzewadzająco-dystrybuująca (ang. <i>acquisition distribution layers</i>)
AHP	Chłonne produkty higieniczne (ang. <i>absorbent hygiene products</i>)
AM	Akrylamid (ang. <i>acrylamide</i>)
AMPS	Kwas 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowy (ang. <i>2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid</i>)
CAN	Azotan amonu i ceru (IV) (ang. <i>ceric ammonium nitrate</i>)
Ch	Chitozan (ang. <i>chitosan</i>)
CI	Indeks karbonylowy (ang. <i>carbonyl index</i>)
CLP	Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (ang. <i>Classification, Labelling and Packaging</i>)
CMS	Karboksymetyloskrobia (ang. <i>carboxymethyl starch</i>)
CS	Skrobia kukurydziana (ang. <i>corn starch</i>)
CS-g-PAA (CAN/U/NaOH)	Skrobia kukurydziana-g-poli(kwas akrylowy) z azotanem amonu i ceru (IV) i produkt przygotowano w wodzie dejonizowanej oraz roztworze NaOH i mocznika.
CS-g-PAA (KPS/U/NaOH)	Skrobia kukurydziana-g-poli(kwas akrylowy) z nadsiarczanem potasu i produkt przygotowano w wodzie dejonizowanej oraz roztworze NaOH i mocznika.
ECHA	Europejska Agencja Chemikaliów (ang. <i>European Chemicals Agency</i>)
FSC	Rada ds. Odpowiedzialnej Gospodarki Leśnej (ang. <i>Forest Stewardship Council</i>)
FTIR	Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (ang. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GHS	Globalnie Zharmonizowany System Klasyfikacji i Oznakowania Chemikaliów (ang. <i>Global Harmonised System</i>)
GRAS	Powszechnie uznawane za bezpieczne (ang. <i>Generally Recognized as Safe</i>)
HEMA	Metakrylan 2-hydroksyetylu (ang. <i>2-hydroxyethyl methacrylate</i>)
IPN	Wzajemne przenikanie się sieci polimerowych (ang. <i>interpenetrating polymer network</i>)
KPS	Nadsiarczan potasu (ang. <i>potassium persulfate</i>)
MBA	N,N'-metylenobisakrylamid (ang. <i>N,N'-methylenebisacrylamide</i>)
OECD	Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (ang. <i>Organisation for Economic Cooperation and Development</i>)

ONZ	Organizacja Narodów Zjednoczonych (ang. <i>United Nations</i>)
PS	Skrobia ziemniaczana (ang. <i>potato starch</i>)
PVA	Poli(alkohol winylowy) (ang. <i>poly(vinyl alcohol)</i>)
Q_{eq}	Pęcznienie równowagowe (ang. <i>equilibrium swelling</i>)
REACH	Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA) (ang. <i>Registration, Evaluation, Authorisation, Restriction of Chemicals</i>)
SAP	Polimer superchłonny (ang. <i>superabsorbent polymer</i>)
SDG15	15 z celów ONZ Zrównoważony Rozwój „Życie i ziemia” (ang. <i>15 Goal: Life and land</i>)
SEM	Skaningowy mikroskop elektronowy (ang. <i>Scanning electron microscope</i>)
SS	Skrobia rozpuszczalna (ang. <i>soluble starch</i>)
SS(12)-g-PAA (CAN)	Skrobia rozpuszczalna–g–poli(kwas akrylowy) z azotanem amonu i ceru (IV) i superabsorbent chłodzono przez 12 godzin w temperaturze 4°C, a następnie wytrącano.
SS-g-PAA (12/CAN)	Skrobia rozpuszczalna–g–poli(kwas akrylowy) z azotanem amonu i ceru (IV) i wytrącony produkt końcowy pozostawiono w zaciemnieniu na 12 godzin w roztworze wody dejonizowanej i etanolu, a następnie oddzielono od mieszaniny poreakcyjnej.
SS-g-PAA (CAN)	Skrobia rozpuszczalna–g–poli(kwas akrylowy) z azotanem amonu i ceru (IV) i produkt natychmiast przemyto etanolem i wodą destylowaną.
SS-g-PAA (KPS)	Skrobia rozpuszczalna–g–poli(kwas akrylowy) z nadsiarczanem potasu i produkt natychmiast przemyto etanolem i wodą destylowaną.
SUP	Tworzywa sztuczne jednorazowego użytku (ang. <i>Single Use Plastics</i>)
TBT	Tributylocyna (IV) (ang. <i>tributyltin</i>)
UE	Unia Europejska (ang. <i>European Union</i>)
Van	Wanilina (ang. <i>vanillin</i>)

Wprowadzenie

Obecne problemy środowiskowe oraz ciągle zwiększające się globalne ocieplenie doprowadziły do zintensyfikowania badań dotyczących materiałów polimerowych pochodzących z surowców odnawialnych i wyprodukowanych zgodnie z zasadami zrównoważonej produkcji [1,2].

Raport Banku Światowego „What a Waste 2.0” z września 2018 roku przedstawia dane odnośnie ilości odpadów zalegających na wysypiskach śmieci. Szacuje się, że do 2050 roku globalna ilość odpadów wzrośnie do 3,40 miliarda ton w odniesieniu do 2018 roku, gdzie wytwarzano 2,01 miliarda ton [3]. Taka sytuacja jest konsekwencją zwiększającej się liczby populacji (przewiduje się, że do 2050 roku może być 9 miliardów ludzi [1]) oraz trwającej urbanizacji. Najlepszym rozwiązaniem jest inwestowanie w recykling i różnego rodzaju systemy zarządzania odpadami. Strategia Unii Europejskiej (UE) określa, że do 2030 roku wszystkie opakowania z tworzyw sztucznych wprowadzone na rynek muszą być zdolne do ponownego użycia i recyklingu. Najnowsze przepisy zmierzają do zmniejszenia lub wyeliminowania konsumpcji niektórych produktów jednorazowych (zakaz stosowania syntetycznych słomek, jednorazowych sztućców, talerzy i kubków) oraz ograniczenia stosowania tworzyw sztucznych, które rozpadają się do mikroplastiku [4].

Produkty chłonne na dzisiejszym rynku składają się z szeregu materiałów i części składowych, które są dostosowane i zoptymalizowane pod kątem konkretnego zastosowania w różnych produktach. We wszystkich produktach występują jednak pewne elementy wspólne. Wszystkie zawierają wkład chłonny, który może składać się z włókien celulozowych lub polimerowych, superchłonnego polimeru lub mieszanki pulpy celulozowej i superabsorbentu (SAP). Nowoczesne produkty, zwłaszcza bardziej zaawansowane, mogą również wykorzystywać jedną lub więcej warstw odbierających i transportujących, które pomagają szybko i skutecznie przetransportować płyn do wkładu chłonnego, jednocześnie utrzymując suchą skórę [5]. Najbardziej złożone chłonne produkty higieniczne (AHP) to pieluchy, które składają się z kilku warstw syntetycznych, układanych jedna na drugiej i są łączone klejem, ultradźwiękami lub techniką spajania termicznego. Zawarty wewnątrz SAP to usieciowane hydrożele o trójwymiarowej strukturze. Są one w stanie wchłoniąć nadzwyczaj duże ilości wody dejonizowanej lub roztworu wodnego (10 – 1000 $\frac{g}{g}$) [6]. SAP są zwykle oparte na mieszaninach polimerów kwasu akrylowego i akrylamidu, a ich składowanie może mieć znaczący wpływ na środowisko, ponieważ są one niebiodegradowalne [7].

W Polsce w 2021 roku urodziło się około 331 tysięcy dzieci. Szacuje się, że przez rok jedno dziecko zużywa około 3000 pieluch, czyli w ciągu roku na wysypiskach ląduje około miliarda zużytych wyrobów chłonnych [8]. W Europie 68% zużytych pieluch dla dzieci jest składowanych, a 32% spalanych, podczas gdy w USA liczby te wynoszą odpowiednio 80% i 20% [9]. Składowanie powoduje poważne problemy środowiskowe, takie jak emisja metanu, zanieczyszczenie wody, ograniczenie powierzchni i nieprzyjemny zapach. Są na rynku dostępne wyroby chłonne składające się z surowców ulegających biodegradacji. Jednak największym problemem jest sam superabsorbent, który musi posiadać znakomite właściwości chłonne, rozpraszające ciecz i retencyjne. Dodatkowo powinien ulegać procesowi rozkładu w całości w ciągu kilku lat. Mimo, że dany wyrób posiada warstwy biodegradowalne, to jednak nie ułatwia degradacji na wysypiskach śmieci [10], ponieważ muszą być do tego odpowiednie kontrolowane warunki. Ponadto niektóre badania wykazały, że biodegradacja pieluch dziecięcych na wysypiskach jest mało prawdopodobna ze względu na niską aktywność biologiczną, jak i na fakt, że konsumenci mają tendencję do wyrzucania zużytych pieluch dziecięcych owiniętych w syntetyczną folię [11]. W związku z tym istnieje pilna potrzeba wprowadzenia nowych produktów, aby uporać się ze zużytymi pieluchami dla dzieci. Jednak należy pamiętać, że mimo problemów z rozkładem wyrobów wykonanych z biomateriałów w miejscach gromadzenia odpadów, emitują one mniej gazów cieplarnianych do atmosfery, co determinuje większe zaangażowanie w tworzenie nowych, ekologicznych wyrobów chłonnych [12]. Chociaż istnieją już naturalne SAP na bazie celulozy, chitozanu, skrobi, karagenu i wielu innych polisacharydów [6], jednak ich skuteczność okazuje się niewystarczająca, żeby zastąpić konwencjonalne SAP. W związku z tym ciągle aktualne są poszukiwania efektywnych i ekologicznych polimerów mogących zastąpić SAP otrzymywane z niedegradowalnych surowców petrochemicznych. [13]. Rosnąca świadomość konsumentów oraz obawy związane z ochroną środowiska skłoniły korporacje związane z produkcją wyrobów higienicznych do podjęcia działań i opracowania projektów bardziej ekologicznych i technologicznie mniej obciążających naturę. Większość pieluch zawiera wkład chłonny, który poprzez absorpcję kapilarną i/lub dyfuzję optymalizuje wchłanianie cieczy [14]. Zależnie od tego ile razy dany wyrób może być używany dzieli się je na dwie grupy: jednorazowe i wielokrotnego użytku [15], jednak aż 95% stosowanych przez opiekunów produktów należy do pierwszej grupy [16].

Głównym zadaniem przeprowadzonych badań było opracowanie metodyki syntezy biodegradowalnych SAP na bazie skrobi jako alternatywy dla obecnie dostępnych nie biodegradowalnych SAP. Na obecnym etapie prac wydaje się, że skrobia i jej pochodne nie zastąpią całkowicie materiałów superchłonnych na bazie monomerów petrochemicznych, ale

ich rozwój i sukcesywne włączanie do użytku może stanowić dobry punkt wyjścia do wdrażania zasad gospodarki o obiegu zamkniętym [17].

Rozprawę doktorską stanowi pięć artykułów naukowych opublikowanych w specjalistycznych czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz jeden rozdział w monografii wydrukowanej nakładem wydawnictwa uniwersyteckiego:

D1 Andrzejewska, E.; Nowaczyk, J. Biodegradowalne Układy Polimerowe. *Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk. Tom 1*; Szłyk, E., Grabska-Zielińska, S., Kmiecik, A., Filipiak-Szok, A., Eds.; Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika: Toruń, 2020; pp. 11–24 ISBN 978-83-231-4362-8.

Punkty MNiSW = 80

D2 Czarnecka E., Nowaczyk J., *Semi-Natural Superabsorbents Based on Starch-g-poly(acrylic acid): Modification, Synthesis and Application*, *Polymers*, 2020, 12, 1794, doi: 10.3390/polym12081794.

IF = 4,967

Punkty MNiSW = 100

D3 Czarnecka E., Nowaczyk J., *Swelling Properties of Biodegradable Superabsorbent Polymers*, *Sustainable Chemical Engineering* 2020, 2, 1-7, <https://doi.org/10.37256/sce.212021680>.

Punkty MNiSW = 5

D4 Czarnecka E., Nowaczyk J., *Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid*, *International Journal of Molecular Sciences*, 2021 Apr 21;22 (9):4325. doi: 10.3390/ijms22094325.

IF = 6,208

Punkty MNiSW = 140

D5 Czarnecka E., Nowaczyk J., Prochoń M., Masek A., *Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin*, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23 (10), 5386, doi: 10.3390/ijms23105386.

IF = 6,208

Punkty MNiSW = 140

D6 Czarnecka E., Walczak M., Kumar G., Piechota G., Nowaczyk J., *Degradation of biodegradable diapers as an element circular economy in waste containing various*

plastics, Journal of Cleaner Production, 2022, 377, 134426,
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134426>.

IF= 11,072

Punkty MNiSW = 140

Σ Impact factor = 28,455

Σ Punkty MNiSW = 605

Cel i założenia rozprawy doktorskiej

Głównym celem rozprawy doktorskiej było opracowanie i wdrożenie do produkcji biodegradowalnych układów polimerowych o właściwościach chłonnych i rozpraszających ciecz. Otrzymany materiał jest potencjalnym komponentem, który ma znaleźć zastosowanie w wyrobach higienicznych produkowanych przez firmę Plastica Sp. z o.o. W ramach niniejszego projektu szczególnie skupiono się na opracowaniu metody syntezy, w wyniku której możliwe jest otrzymanie nowego polimeru, który będzie charakteryzował się następującymi cechami:

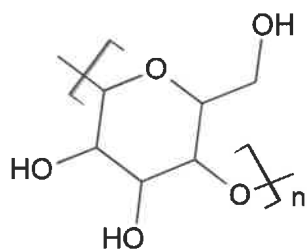
- wykazywał wysoką chłonność cieczy porównywalną z analogicznymi materiałami otrzymywanymi na bazie poliakrylanu sodu;
- posiadał właściwości biodegradowalności (uległ całkowitemu rozkładowi w ciągu 6 miesięcy);
- spełniał niezbędne wymagania prawne, w tym wytyczne rozporządzenia REACH pod kątem bezpieczeństwa zastosowania w wyrobach chłonnych oraz odpowiednich norm dotyczących tego typu materiałów
- wykazywał czystość patentową stanowiącą fundament wdrożenia innowacyjnych rozwiązań, a w przyszłości uzyskanie praw własności przemysłowej.

Postawiono sobie za zadanie otrzymanie wyrobu chłonnego, w którym zostanie zastosowany powstały w ramach projektu superabsorbent, a dodatkowo dążono do:

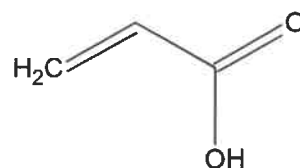
- zredukowania ilości już stosowanych surowców komercyjnych i zastąpienie ich materiałami przyjaznymi środowisku, które w zadowalający sposób będą spełniać oczekiwania producentów i konsumentów;
- lepszego zrozumienia potencjalnych problemów środowiskowych i zdrowotnych związanych z różnymi rodzajami wyrobów oraz zapobieżenia i łagodzenia związanych z tym trudności.

Chcąc osiągnąć założone cele zaplanowano i przeprowadzono szereg eksperymentów w warunkach laboratoryjnych, które polegały na syntezie różnych związków polimerowych o strukturze mogącej potwierdzać oczekiwane właściwości. W eksperymentach użyto następujących materiałów bazowych: skrobia (rozpuszczalna (SS), kukurydziana (CS), ziemniaczana (PS)), kwas akrylowy (AA), akrylamid (AM), poli(alkohol winylowy) (PVA), metakrylan 2- hydroksyetylu (HEMA), kwas 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowy (AMPS), karboksymetyloskrobia (CMS) i chitozan (Ch). Do usieciowania struktur zastosowano: N,N'-metylenobisakrylamid (MBA) i wanilinę (Van), natomiast nadsiarczan

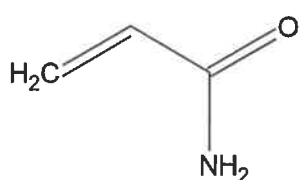
potasu (KPS) i azotan amonu i ceru (IV) (CAN) są inicjatorami reakcji. Struktury wszystkich badanych związków przedstawiono na Rysunku 1.



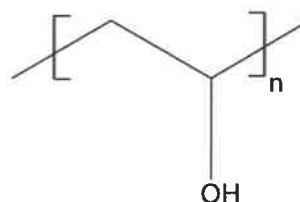
Skrobia



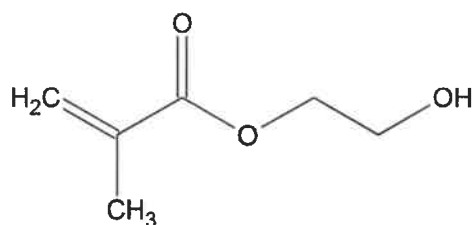
Kwas akrylowy (AA)



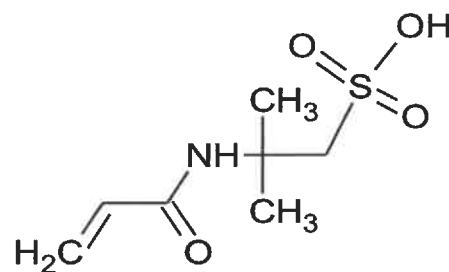
Akrylamid (AM)



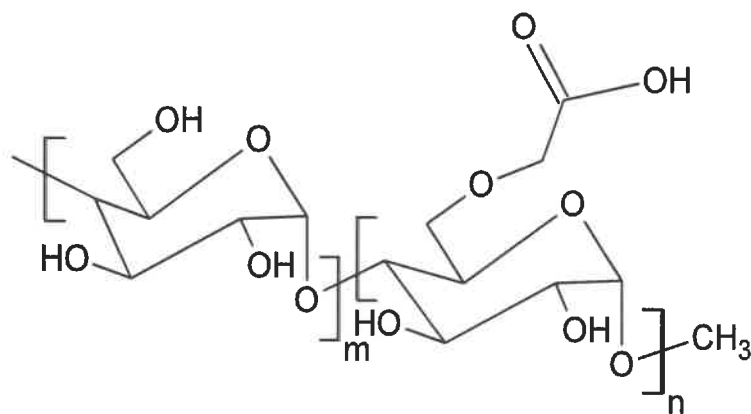
Poli(alkohol winylowy)



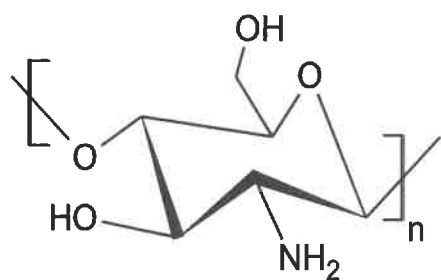
Metakrylan 2- hydroksyetylu (HEMA)



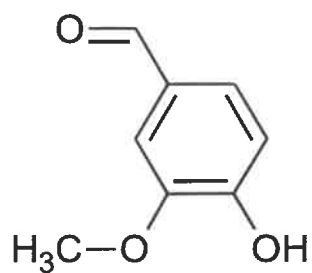
Kwas 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowy (AMPS)



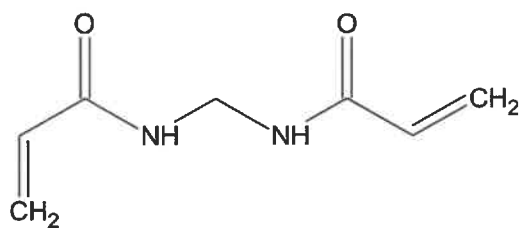
Karboksymetyloskrobia (CMS)



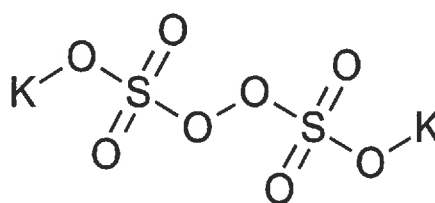
Chitozan (Ch)



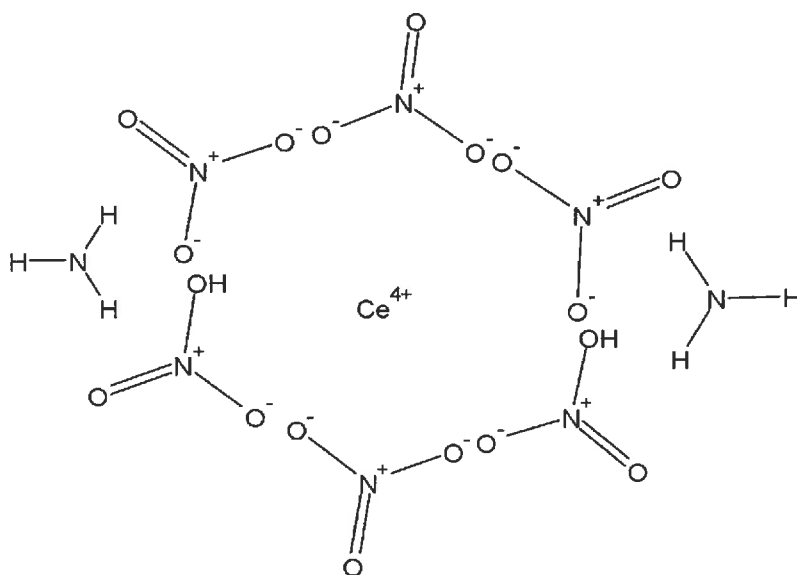
Waniłina (Van)



N,N'-metylenobisakrylamid (MBA)



Nadsiarcezan potasu (KPS)



Azotan amonu i ceru (CAN)

Rysunek 1. Struktura wszystkich związków wykorzystanych w syntezach.

I. Część ogólna

1. Chłonne produkty higieniczne (AHP)

1.1. Normy i przepisy prawne

Rozważając decyzje Komisji Unii Europejskiej zawarte w Artykule 1 dyrektywy 2014/763/UE2 [18] dowiadujemy się, że na grupę chłonnych produktów higienicznych (AHP) składają się pieluchy dla niemowląt, wkładki higieniczne dla kobiet, tampony i wkładki laktacyjne. Są to wyroby jedнокrotnego użytku, które zawierają mieszaniny polimerów i włókien naturalnych (o zawartości włókien mniejszej niż 90% masy, wyłączając tampony). Wyroby dla osób z problemami z inkontynencją (nietrzymanie moczu) są objęte dyrektywą 93/42/EWG [19], która dotyczy wyrobów medycznych.

Kryteria oznakowania ekologicznego bazują na rozporządzeniu UE o oznakowaniu ekologicznym (WE) 66/2010, które wyznacza metodę badania tych kryteriów, precyzuje procesy i zasady, według których należy je opracować. Artykuł 6 szczegółowo opisuje czym należy się kierować, aby określić wspomniane kryteria:

- oddziaływanie na środowisko (np. wpływ na przyrodę i zmiany klimatu, wytwarzanie odpadów, emisje, zanieczyszczenia);
- ograniczenie użycia substancji niebezpiecznych, poprzez zastąpienie bezpiecznymi lub wykorzystanie alternatywnych materiałów, technologii i konstrukcji;
- zastosowanie produktów trwałych i wielokrotnego użytku;
- znalezienie balansu między korzyściami i szkodliwością dla środowiska;
- w wyjątkowych przypadkach uwzględnia aspekty etyczne i społeczne;
- ujednolicenie, kooperacja i synchronizacja w ustaleniu wspólnych etykiet środowiskowych, również zgodnych z normą EN ISO 14024 typu I dla danej grupy produktów;
- ograniczenie testów na zwierzętach.

Rozporządzenie REACH reguluje zasady i procedury jakimi powinny się kierować przedsiębiorstwa, żeby produkować, sprzedawać i wykorzystywać swoje wyroby. REACH nakłada na firmy odpowiedzialność za zarządzanie ryzykiem, jakie chemikalia mogą stwarzać dla zdrowia i życia ludzkiego oraz środowiska. Wytyczna wymaga odnośnie dostarczenia informacji dotyczących bezpieczeństwa, które byłyby przekazywane w dół łańcucha dostaw. Substancje chemiczne produkowane lub importowane spoza UE (1 tona i więcej), które nie posiadają rejestracji muszą przejść całą procedurę prawną. REACH określa zasady zarządzania

ryzykiem i ocenia zagrożenia jakie stwarzają określone substancje niebezpieczne. Również udziela zezwoleń, ogranicza produkcję, stosowanie i wprowadzenie do obrotu związki stanowiące bardzo duże ryzyko (SVHC) (np. rakotwórcze, mutagenne, toksyczne) dla zdrowia ludzkiego lub środowiska. Wszystkie jednostki biorące udział w łańcuchu dostaw AHP muszą posiadać dokumenty (np. specyfikacje techniczne, karty produktów i spis materiałów użytych w AHP) potwierdzające zgodność z omawianym rozporządzeniem.

Rozporządzenie 2008/1272/WE (CLP) umożliwia identyfikację niebezpiecznych substancji (zgodnie ze standardem GHS), informuje za pośrednictwem etykiet użytkowników o zagrożeniach, określa wymagania dotyczące pakowania oraz ułatwia tworzenie kart charakterystyki (SDS) regulowanych rozporządzeniem REACH.

Rozporządzenie 2012/528/WE w sprawie udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych również dotyczy produktów chłonnych, ponieważ gotowe AHP są uważane za wyroby, których wymogi bezpieczeństwa są objęte ogólnym prawodawstwem UE mającym zastosowanie do wielu towarów konsumpcyjnych.

Dyrektywa 2001/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 3 grudnia 2001 r. w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów reguluje wymagania dla produktów konsumenckich, które nie są objęte prawodawstwem sektorowym. Jeżeli dany kraj nie posiada szczegółowych przepisów regulujących bezpieczeństwo produktu, to należy je ocenić zgodnie z: normami europejskimi dotyczącymi produktu, wspólnotowymi specyfikacjami technicznymi, kodeksami dobrych praktyk, aktualnym stanem wiedzy i oczekiwaniami konsumentów.

Dyrektywa 2019/1004/WE definiuje pojęcia związane z gospodarką odpadami oraz określa plan gospodarki odpadami i programy zapobiegania powstawaniu odpadów. Państwa członkowskie mają za cel osiągnięcie następujących wyników wykorzystania i recyklingu odpadów komunalnych: do 2025 roku minimum 55%, do 2030 roku 60% i do 2035 roku 65%. Zgodnie z ostatnią wersją Europejskiego Wykazu Odpadów, chłonne produkty higieniczne są klasyfikowane jako odpady, których zbiórka i usuwanie nie podlega specjalnym wymogom w celu zapobiegania infekcji (kod klasyfikacyjny 18 01 04). Według Europejskiego Katalogu odpadów AHP klasyfikują się jako odpady sanitarne (EWC, Dyrektywa 2000/523/WE), które stanowią około 2–3% stałych odpadów komunalnych i 15–25% strumienia odpadów reszkowych w zakładach zajmujących się przetwarzaniem tego typu produktów, które realizują powyżej 70% zbiórkę selektywną [20]. Wyrób chłonny składa się z kilku różnego rodzaju tworzyw, które są trudne w rozdzieleniu i wyizolowaniu w całości (np. folia izolacyjna, folia paroprzepuszczalna, włókna celulozowe, włókniny, superabsorbent, kleje, gumki elastyczne).

Postępując zgodnie z Europejskim Wykazem Odpadów można pomóc w gospodarowaniu odpadami AHP, zgodnie z podstawowymi zasadami gospodarowania odpadami określonymi w Ramowej Dyrektywie Odpadowej, przyczyniając się do osiągnięcia wyżej wymienionych celów.

Zakłady produkujące AHP muszą wykazywać określone parametry zgodne z dyrektywą Rady 96/62/WE w sprawie oceny i jakości otaczającego powietrza, podczas gdy kryteria dotyczące emisji, takie jak NO_x lub CO₂, są określone w oznakowaniu ekologicznym UE.

Dyrektywa 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych ustanawia ogólną politykę produkcji i promocji energii uzyskanej z wiatru, wody, słońca, biomasy w UE. Według informacji GUS Polska osiągnęła zadeklarowane 15% (dokładnie 16,1%) udziału energii z wspomnianych źródeł w końcowym zużyciu w 2020 roku [21]. Niniejsza dyrektywa dotyczy zużywanej energii w procesie produkcyjnym AHP. Należy promować wykorzystanie odnawialnych źródeł w produkcji surowców oraz finalnego wyrobu superchłonnego.

Dyrektywa 2018/852/WE ma na celu zapobieganie lub ograniczanie wpływu opakowań i odpadów opakowaniowych na środowisko. Niniejsze rozporządzenie odnosi się do AHP, ponieważ opakowanie ma być uwzględnione w nowej propozycji kryteriów, jak określono w sprawozdaniu technicznym.

W Polsce istnieje wiele przepisów nakładających na przedsiębiorców obowiązek obrotu tworzyw sztucznych w obiegu zamkniętym (m. in. ustawa o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi z dnia 13.06.2013 r.) [22]. W 2019 roku UE (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 z dnia 5 czerwca 2019 r.) wprowadziła dyrektywę SUP (Single Use Plastics), zwaną „dyrektywą plastikową”. Najważniejszym celem jest ograniczenie ilości i szkodliwości dla środowiska substancji i materiałów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych. Podpaski higieniczne (wkładki), tampony i aplikatory tamponów są częścią tych produktów, które zostały wymienione w części D załącznika do omawianej dyrektywy [23]. Ujednolicone oznakowanie wskazuje sposób utylizacji odpadów, negatywny wpływ produktu na środowisko oraz obecność tworzyw sztucznych w wyrobach. Ilustracja oznakowania musi być umieszczona na opakowaniu podstawowym podpasek higienicznych i tamponów o powierzchni 10 cm² lub większej, jak wyjaśnia m.in. załącznik I do rozporządzenia wykonawczego Komisji z dnia 17 grudnia 2020 roku. Jak większość krajów UE, Polska również nie zdążyła do 03.07.2021 roku opracować odpowiednich przepisów. Natomiast w kwietniu 2022 roku Wydział Komunikacji Medialnej Ministerstwa Klimatu i Środowiska

zapewniał, że wejście w życie dyrektywy SUP jest planowane na IV kwartał 2022 roku, a część przepisów zacznie obowiązywać od 1 stycznia 2023 roku.

1.2. Analiza chłonnych produktów higienicznych pochodzenia petrochemicznego

W dzisiejszych czasach często słyszymy, czytamy, widzimy reklamy, w których producenci chłonnych wyrobów higienicznych deklarują stosowanie jak najmniejszej ilości tworzyw sztucznych i tego typu produkty sygnują się jako „zielone”. Jednak w rzeczywistości niewiele marek zmieniło skład produktów na te pochodzenia naturalnego i przyjazne środowisku. Posiadanie w swojej budowie większość tworzyw syntetycznych, nie może świadczyć o ekologiczności wyrobu. Konsumenci w wielu przypadkach są wprowadzani w błąd, naciąganyymi marketingowymi hasłami, a to przyczynia się do spowolnienia rozwoju zrównoważonej konsumpcji i zniechęcenia firm do innowacyjności i ekologii. Tylko badania w laboratorium ujawnią prawdę z jakim typem produktu mamy do czynienia i co wchodzi w jego skład. Często certyfikaty posiadane przez dane wyroby wydawane są zbyt łatwo, ze względu na bardzo tolerancyjne parametry dla polimerów syntetycznych. Dlatego należałoby wprowadzić bardziej rygorystyczne przepisy określające wytyczne „zielonego” produktu oraz nowe kryteria certyfikacji.

Tabela 1. Zmiany konstrukcyjne i wagowe pojedynczej pieluchy dla dzieci w latach 1987–2021.

Materiał konstrukcyjny	Tworzywo	Średnia masa na 1 sztukę pieluchy dziecięcej (g)							
		1987	1990	1995	2000	2005	2011	2013	2021
Puszysta pulpa	Celuloza	52,8	42,0	37,4	20,2	14,1	13,2	9,1	6,4
Superabsorbent	Poliakrylany	0,7	5,4	5,1	12,7	13,2	11,1	12,6	22,4
Top sheet	Polipropylen (PP)	4,1	4,2	4,5	7,5	7,0	5,8	7,9	2,6
Back sheet	Polietylen (PE)	4,2	4,2	3,8	5,2	2,6	2,2	1,8	
Klej	Kauczuk styrenowo-butadienowy (SBR), kopolimer etylen-norbornen (EtNb)	0,8	0,6	0,4	1,4	0,6	1,0	1,2	0,6

	(PP), polietylen (PE)								
Całkowita masa		65,0	60,0	56,0	47,0	41,0	36,0	33,3	32,0

Obecnie w projektowaniu nowych wyrobów higienicznych duży nacisk kładzie się na uzyskanie jak najcieńszych wyrobów poprzez użycie większej ilości superabsorbentu (SAP), a zmniejszenie lub usunięcie pulpy celulozowej, tak jak potwierdzają to dane zawarte w Tabeli 1 [16,24–26]. Od 1987 do 2021 roku masa pieluchy została zmniejszona o 49%, głównie dzięki ponad ośmiokrotnej redukcji ilości pulpy celulozowej, a trzydziestu dwukrotnemu zwiększeniu zawartości SAP. Wzrasta zatem stosunek masy SAP do masy włókien celulozowych, co powoduje, że superchłonny polimer nie może być unieruchomiony pomiędzy szczelinami pulpy polisacharydowej. W celu zatrzymania SAP w danym miejscu stosuje się klej termotopliwy w postaci złożonej, drobnej sieci pomiędzy warstwami nośnymi, którymi najczęściej okazują się włókniny. Spęczniały SAP wywiera nacisk na powierzchnie z nim sąsiadujące, co uwidacznia się w trakcie użytkowania już gotowego wkładu chłonnego w postaci fałd, zgrubień, naprężeń. To napięcie może być postrzegane jako przejaw przepełnienia wkładu chłonnego, mimo że ten poziom nie jest, bądź jeszcze nie został osiągnięty. W takim wypadku użytkownikowi (dziecku) omyłkowo jest zmieniana pielucha na nową, co powoduje generowanie jeszcze większe ilości odpadów.

Do wytwarzania wyrobu chłonnego przyjaznego środowisku należałoby zastosować polimery powstałe w procesie zrównoważonej produkcji. Trudno jest zdobyć rzetelne i całościowe informacje od przedsiębiorców, dostawców, producentów na temat zużytej energii do produkcji, emisji gazów cieplarnianych, użytych surowców, aby porównać poszczególne marki wyrobów.

Planując badania w ramach projektu na wstępie przeprowadzone zostały badania składu i właściwości trzech różnych [D6] pieluch sprzedawanych na rynku UE jako biodegradowalne. We wstępnej ocenie kierowano się informacjami dostępnymi na stronach internetowych, opakowaniach danych marek oraz posiadanych certyfikatach między innymi Eco Label i Nordic Swan. Istotnym problemem analizowanych wyrobów była wysoka retencja wody przez arkusze pochłaniające ciecz. Nadmiar wody w niektórych warstwach hamuje rozwój mikroorganizmów. Jednocześnie wiązanie wody ze środowiska przez superabsorbent prowadzi do wysuszenia kompostu, zmniejszając jego aktywność biologiczną. Z drugiej strony wysoka zawartość wody w miazdze celulozowej i SAP sprzyja degradacji przez hydrolizę oksydacyjną, która, jak wskazują nasze wyniki, zachodzi nawet w izolowanych warunkach przy ograniczonej

ilości tlenu. Wykryto części ulegające biodegradacji, głównie to składowe złożone z mieszanin skrobi i celulozy. Na trzy badane materiały, dwa okazały się faktycznie ekologiczne, a w ich skład wchodziły skrobia i celuloza (DD1 i DD2). Natomiast jeden rodzaj bazował na polimerach pochodzenia petrochemicznego (DD3). Większość wyrobów syntetycznych znajdujących się na rynku nie różni się znacząco składem surowcowym od tych produktów, które sygnują się jako „zielone”, ekologiczne i biodegradowalne. W obu przypadkach top sheet, back sheet, rzepy, uszy elastyczne składają się z polietylenu, polipropylenu i poli(tereftalanu etylenu) [27]. Należy podkreślić, że zastąpienie niektórych elementów wykonanych obecnie z tworzyw sztucznych pochodzenia petrochemicznego przez biopolimery wiąże się ze zmniejszeniem funkcjonalności wyrobu [D6]. W szczególności dotyczy to superabsorbentów, które odpowiadają za skuteczność zatrzymywania płynów ustrojowych we wkładzie chłonnym. Jak wskazują opublikowane wyniki badań nad alternatywnymi biodegradowalnymi SAP, wydajność materiałów bazujących na celulozie i skrobi jest nieporównywalna z ich odpowiednikami poliakrylanowymi. Potrzebne są dalsze badania i wdrożenia w zakresie syntezy nowych SAP i środków sieciujących pochodzenia naturalnego. Opracowanie nowych materiałów pochodzenia naturalnego, które wykazywałyby znakomite właściwości produktu, również wzbudza niepewność w odniesieniu do potwierdzenia ich ekologicznego procesu rozkładu w określonych warunkach.

2. Koszty stosowania biodegradowalnej jednorazowej, wielorazowej oraz hybrydowej pieluchy

Poniżej zaproponowano kalkulację, w której przeanalizowano ile pieluch jednorazowych i wielorazowych zużywa dziecko do 2 lat wraz z kosztami, jakie ponoszą rodzice na wyroby chłonne przez ten okres. Czas pieluchowania został uśredniony do 2 lat, ponieważ są dzieci, które nie potrzebują pieluchy w wieku 1.5 roku, a są też takie, które dopiero w wieku 3 lat nauczą się załatwiać potrzebę do toalety. Dziecko do trzeciego miesiąca życia zużywa średnio 12 pieluch na dobę, później do roku ta ilość spada do około 8, natomiast w wieku 12 - 24 miesięcy można założyć około 5 pieluch na dzień. Zużycie w ciągu 2 lat prezentuje się następująco:

3 miesiące x 30 dni x 12 pieluch = 1080 pieluch

9 miesięcy x 30 dni x 8 pieluch = 2160 pieluch

12 miesięcy x 30 dni x 5 pieluch = 1800 pieluch

w skali 2 lat 5040 pieluch

Cena jednej pieluchy biodegradowalnej

- w rozmiarze 1; 2-5 kg i 2; 4-8 kg; wynosi około 1,40 zł

uśredniając maksymalnie w wieku 6 miesięcy dziecko osiąga masę 8 kg

1080 pieluch + 3 miesiące x 30 dni x 8 pieluch = 1800 pieluch

1800 pieluch x 1,40 zł = **2520 zł**

- w rozmiarze 3; 6-10 kg i 4; 9-15 kg wynosi około 1,70 zł

6 miesięcy x 30 dni x 8 pieluch + 1800 pieluch = 3240 pieluch

3240 pieluch x 1,70 zł = **5508 zł**

W ciągu 2 lat dziecko zużywa 5040 pieluch biodegradowalnych, które kosztują konsumenta **8028 zł**.

Chcąc stosować pieluchy wielorazowe należy zakupić **5 otulaczy** (pokrowców) i **24 wkłady chłonne** wielokrotnego użytku, które wystarczają na cały okres pieluchowania. Koszt 1 pokrowca wynosi od 20 do 70 zł, a pojedynczego wkładu wielorazowego od 10 do 20 zł, więc za cały pakiet na początku należy zapłacić od 340 do 830 zł. Dodając koszt zużycia wody i proszku do prania (kapsułki), gdzie 1 pranie to około 50 litrów H₂O (przyjmijmy prac co drugi dzień), czyli 50 l x 15 dni wyniesie 750 l miesięcznie (1 m³ = 1000 l kosztuje maksymalnie do 12 zł). Cena 1 kapsułki to około 2 złotych, więc 2 zł x 15 prań to koszt 30 zł miesięcznie. Miesiąc prania pieluch wielorazowych obciąża portfel konsumenta na kwotę 39 zł, co w skali 2 lat zsumuje 936 zł. Reasumując używając otulaczy i wkładów wielorazowych przez 2 lata należy uwzględnić koszt od **1276 zł do 1766 zł**.

Przedmiotem projektu było opracowanie kompostowalnego pokrowca wielorazowego i jednorazowego, biodegradowalnego wkładu chłonnego. Połączenie tych dwóch wyrobów gwarantuje bardzo duże oszczędności dla firmy, ponieważ cały produkt będzie wykorzystywał o 25% mniej materiałów jednorazowych i różnego rodzaju tworzyw, co jednocześnie oznacza wytwarzanie mniej odpadów. Wykorzystując fakt, że w ostatnim czasie pieluchy wielorazowe zyskały na popularności można było dokładnie przyjrzeć się wszystkim walorom stosowania tych wyrobów. Największy problem stanowiły wycieki, co generowało jeszcze więcej zużytych pieluch i pokrowców, co w konsekwencji zwiększa ilość cykli prania, wykorzystanej wody, detergentów i zmiękczaczy. Jednak to pieluchy jednorazowe cieszą się największą popularnością ze względu na ich komfort i wygodę stosowania. Dlatego powstała idea stworzenia biodegradowalnego wyrobu chłonnego pod nazwą UNIVERSE, który zostanie umieszczony w kompostowalnym otulaczu (szczegółowy opis w dalszej części rozprawy).

Postępując analogicznie jak wyżej, zakładając tą samą ilość zużytych pokrowców wielorazowych i pieluch biodegradowalnych można obliczyć orientacyjny koszt wytworzenia produktu w ramach projektu. W ciągu 2 lat dziecko zużyje 5040 biodegradowalnych wkładów chłonnych i minimum 5 pokrowców wielorazowych. W tym przypadku otulacz może być użyty kilkukrotnie. Dzięki temu może być prany w dłuższych odstępach czasu, redukując roczne zużycie wody, które jest dużo wyższe w przypadku stosowania konwencjonalnych pieluch wielokrotnego użytku.

Przez okres 2 lat zostanie wykorzystanych **5040 sztuk biodegradowalnych wkładów chłonnych** będzie wiązało się to z kosztem **6021 zł**. Zakładając, że kompostowalny pokrowiec będzie kosztował tyle co najdroższe dostępne dzisiaj na rynku otulacze np. bambusowe (70 zł), czyli koszt oscyluje w granicach **350 zł**. Doliczając koszty zużycia wody (piorąc co 3 dzień) wynoszące 6 zł oraz cenę kapsulek 20 zł (10 dni), daje w sumie 26 zł w skali miesiąca. Przez 2 lata nabiera się **624 zł**. Tabela 2 przedstawia porównanie kosztów stosowania wszystkich rozważanych rozwiązań przez cały okres stosowania pieluch.

Tabela 2. Koszt stosowania pieluch przez okres 2 lat.

Pieluchy biodegradowalne jednorazowe	Pieluchy wielorazowe	Kompostowalny pokrowiec + biodegradowalny wkład chłonny
8028 zł	1276 – 1766 zł	6995 zł

Należy jednak zwrócić uwagę, że oprócz większej ilości pieniędzy w kieszeni przedsiębiorców, producentów i konsumentów, duże oszczędności są poczynione w stosunku do środowiska naturalnego (np. woda, detergenty, surowce naturalne i biodegradowalne, prąd, czas). Zaproponowana wersja łączy wygodę (tak jak zwykle jednorazowe biodegradowalne pieluchy) z ekologią (wyroby wielorazowe są najbardziej przyjazne środowisku). Zastosowane materiały bazujące na surowcach naturalnych, biodegradowalnych i oddychających sprawiają, że odparzenia czy podrażnienia powinny występować dużo rzadziej [28,29]. Biodegradowalne wkłady jednorazowego użytku stanowią specyficzny rodzaj produktów wykonanych z różnych materiałów, które mogą ulec rozkładowi w środowisku w stosunkowo krótkim czasie. Mogą być najlepszym rozwiązaniem, w momencie gdy jest dobrze opracowany i wdrożony system zbierania i kompostowania zużytych produktów [30]. Na dzień dzisiejszy jest to kolejne wyzwanie jakie stawiają sobie państwa w gospodarowaniu odpadami ulegającymi biodegradacji.

3. Walory środowiskowe

Największy wpływ w całym cyklu życia pieluch jednorazowych na potencjał globalnego ocieplenia ma produkcja surowców wykorzystywanych do ich wytwarzania [31]. W ostatnim czasie pojawiły się prace naukowe, które proponują nowe strategie poprawy efektywności środowiskowej wyrobów jednokrotnego użycia. Jako alternatywę sugerują produkty z biomateriałów lub materiałów wielokrotnego użytku oraz zachęcają do zwiększenia pokonsumpcyjnego recyklingu i używania produktów kompostowalnych [32,33]. Jednak to wciąż analizy ekspertów, które w przyszłości mogą przynieść wiele korzyści naukowcom, a później również zainteresowanym inwestorom.

Wszystkie materiały potrzebne do produkcji wyrobów jednorazowych mogą odpowiadać za ponad 60 % całej emisji ekwiwalentu CO₂ [34,35]. Spalanie wszystkich wytworzonych odpadów dodaje kolejne 30 % emisji CO₂.

W przypadku pieluch wielokrotnego użytku głównym źródłem CO₂ jest proces produkcyjny oraz stosowanie detergentów i zmiękczaczy, może to być nawet ponad 80% ekwiwalentu CO₂. Zużycie energii elektrycznej, transport i spalanie mogą odpowiadać za mniej niż 15% całkowitej emisji CO₂, a na pozostałe kilka procent składa się zużycie wody [34].

Badania i raporty środowiskowe jasno wskazują, że to proces produkcji syntetycznej i wielorazowej pieluchy ma największy wpływ na cały cykl życia [9,35,36]. Oba typy produktów oddziałują na środowisko dodatkowo w sposobie ich transportu, utylizacji i prania. Bardzo duże znaczenie ma również kraj, w którym produkowane są wspomniane wyroby, ponieważ np. sam prąd potrzebny do wytwarzania artykułów chłonnych w różnych miejscach jest pozyskiwany rozmaicie (np. elektrownie wiatrowe) i również koszty zużycia są inne.

Produkcja pieluch jednorazowych wymaga więcej zasobów naturalnych i w zależności od miejsca wytwarzania więcej wody i energii. W fabrykach produkujących surowce do wytwarzania wyrobów chłonnych uwalniane są toksyczne substancje, takie jak dioksyny, chlor, związki tributyllocyny (IV) (TBT), co przyczynia się do zanieczyszczenia wody i powietrza oraz globalnego ocieplenia [37]. Kolejnym problemem w przypadku pieluch jednorazowych jest ich utylizacja. Stanowią sporą część odpadów domowych i zajmują dość dużą powierzchnię wysypisk śmieci. Ze względu na zawarte w nich różnego typu tworzywa sztuczne, w tym superabsorbent, ich rozkład zajmuje setki lat. Innym problemem są potencjalne problemy sanitarne i zdrowotne związane z usuwaniem pieluszek po zużyciu. Wyrzucanie pieluch wraz z stałymi odpadami komunalnymi może prowadzić do narażenia społeczeństwa na różnego rodzaju patogeny i inne zanieczyszczenia. Badania wykazały, że niemowlęta w wieku poniżej

12 lat są skutecznymi nosicielami patogenów jelitowych, takich jak gatunki *E. coli*, *Shigella*, *Salmonella*, *Bacillus* i *Streptococcus* [38]. Można również znaleźć wiele różnych wirusów, takich jak rotawirusy, adenowirusy i enterowirusy, które są odpowiedzialne za rozmaite choroby jelit. Składowanie pieluch w miejscach nieprzystosowanych do tego może mieć konsekwencje zdrowotne u ludzi, którzy mieli kontakt z drobnoustrojami [39].

Z drugiej strony pieluchy tekstylne są wytwarzane również z surowców odnawialnych, takich jak bawełna, bambus czy konopie. Jednak dużą zaletą stosowania tych roślin jest szybki ich wzrost, nie wymagają dużego nakładu pracy oraz stosowania pestycydów i nawozów. Wyroby wielorazowe zużywają również dużo wody, energii podczas produkcji i użytkowania oraz doprowadzają do emisji gazów cieplarnianych. Ale w zależności od tego, jak są prane i suszone, wiele z tego negatywnego wpływu można złagodzić.

Nawet jeśli wyroby wielorazowe mają taki sam wpływ na środowisko jak artykuły jednorazowego użytku, musimy pamiętać, że w ciągu około dwóch lat, czyli od urodzenia dziecka do opanowania umiejętności korzystania z nocnika, jedno dziecko będzie potrzebowało około 20 pieluch wielokrotnego użytku, podczas gdy w tym samym okresie potrzebnych będzie około 5000 pieluch jednorazowych.

Dlatego podjęto starania, żeby znaleźć optymalne rozwiązanie, które będzie przyjazne środowisku i jednocześnie ekonomiczne. W tym celu opracowano biodegradowalny wkład chłonny, który będzie wykorzystywał znacznie mniej surowców. Dodatkowo będzie posiadał uproszczoną konstrukcję, w porównaniu do tradycyjnej pieluchy jednorazowej, co skróci proces technologiczny, zaoszczędzi czas, energię i pracę oraz ułatwi recykling, dzięki oddzieleniu superabsorbentu od pozostałej części zaprojektowanego wyrobu.

Odpady gromadzone na wysypiskach w postaci biodegradowalnych wkładów chłonnych w odpowiednich warunkach mogą ulec zmniejszeniu. Pokrywające wierzchnią warstwę odchody powinny zostać spłukane do toalety (większość konsumentów nie jest tego świadoma), aby w przyszłości mogły posłużyć jako nawóz w rolnictwie. W celu uproszczenia tej czynności w projekcie wkładu chłonnego zostały przewidziane dodatkowe bibuły higieniczne, które należy umieścić na wierzchniej warstwie zaprojektowanego wyrobu. Dzięki temu cząsteczki stałe wydzielin będzie można zwinąć, zsunąć lub wrzucić do toalety i spłukać.

4. Zrównoważony rozwój polimerów biodegradowalnych

Rząd, przedsiębiorcy, producenci i naukowcy dokładają wszelkich starań, aby znaleźć realne rozwiązanie problemu tworzyw sztucznych w obliczu narastającego kryzysu społecznego, gospodarczego, ekonomicznego, energetycznego i środowiskowego. Rosnąca

populacja, urbanizacja, zwiększona świadomość, szersze zastosowanie, a także rosnące obawy o środowisko naturalne to czynniki, które będą napędzać popyt na tworzywa sztuczne pochodzenia biologicznego oraz zwiększać produkcję w nadchodzących latach. Jednak przeprowadzono niewiele badań, na temat czynników wpływających na rynek polimerów biodegradowalnych. Przyczyny widocznego wzrostu niektórych biopolimerów są zwykle wyjaśniane tylko powierzchownie. Według European Bioplastics udział biopolimerów w światowej produkcji tworzyw sztucznych po raz pierwszy przekroczy 2%, a biodegradowalne materiały potroją swoją ilość w ciągu najbliższych pięciu lat [40].

Zrównoważony wzrost jest powszechnie uznawany za kluczowy cel strategiczny dzisiejszej polityki globalnej. Najbardziej znana definicja zrównoważonego rozwoju określa rozwój, który zaspokaja obecne potrzeby bez narażania przyszłych pokoleń [41]. Zrównoważony rozwój produktu obejmuje korzyści środowiskowe, społeczne i ekonomiczne oraz ochronę zdrowia publicznego i środowiska przez cały cykl życia. Jednak większość ocen zrównoważenia polimerów biodegradowalnych koncentrowała się wyłącznie na kilku etapach ich cyklu życia w środowisku, przy czym w dużej mierze pomijano zrównoważenie technik produkcji i skutki społeczno-gospodarcze [42,43].

Surowce wykorzystywane do produkcji biodegradowalnych tworzyw sztucznych będą miały różny wpływ na społeczeństwo. Większość dzisiejszych biologicznych i biodegradowalnych tworzyw sztucznych wytwarzana jest z roślin spożywczych. Rodzi to obawy dotyczące zaspokojenia potrzeb społeczeństwa zamieszkującego i uprawiającego dane obszary. Jednak według European Bioplastics udział gruntów wykorzystywanych w procesie produkcji biomateriałów wynosi 2% całkowitej powierzchni światowych gruntów użytkowych. W dalszej perspektywie grunty wykorzystywane na cały cykl wytwarzania tworzyw sztucznych stanowiły zaledwie 0,016% w 2019 roku i szacuje się, że do 2024 roku wzrosną do 0,021%. Wykorzystanie gruntów pod biopaliwa jest 60 razy większe [44,45], co może mieć na klimat gorszy wpływ niż stosowanie paliw kopalnych, które miałyby być przez biopaliwa zastąpione.

Wspomniane wcześniej materiały mają potencjał do przekształcenia sektora tworzyw sztucznych z kosztownej gospodarki liniowej w gospodarkę o obiegu zamkniętym poprzez wykorzystanie zrównoważonych surowców, zmniejszenie zależności od ograniczonych zasobów, zmniejszenie ilości odpadów na wysypiskach oraz wprowadzenie nowych ścieżek recyklingu i produkcji [46,47]. Jednak mimo to istnieją badania, które dowodzą, że zastąpienie konwencjonalnych tworzyw sztucznych biodegradowalnymi będzie kosztowne i wymagałoby 54% obecnej produkcji kukurydzy oraz 60% rocznego zapotrzebowania na słodką wodę w Europie, aby zastąpić roczną światową produkcję tylko opakowań z tworzyw sztucznych [47].

Gdyby w jasny i przejrzysty sposób zostały konsumentom przedstawione wszystkie aspekty zdrowotne, bezpieczeństwo użytkowania i jaka spoczywa na społeczeństwie odpowiedzialność za wyroby biodegradowalne po zakończenia ich cyklu życia być może spowodowałyby podejmowanie słusznych decyzji przez obywateli [48]. Jednym z celów zrównoważonego rozwoju ONZ (SDG 15) [49,50] jest osiągnięcie zerowego współczynnika netto zajmowania gruntów do 2050 roku, aby wspierać siedliska przyrodnicze i poprawić praktyki rolnicze. Jednak nawet jeśli budowa na gruntach ornym uległaby spowolnieniu w regionie Europejskich Obszarów Gospodarczych, zajmowane gruntów byłoby 12,5 razy większe niż te rekultywowane w latach 2000–2018. Odzwierciedla to również wzrost liczby ludności, który według prognoz będzie jeszcze rósł do 2050 roku [51,52].

II. Część badawcza

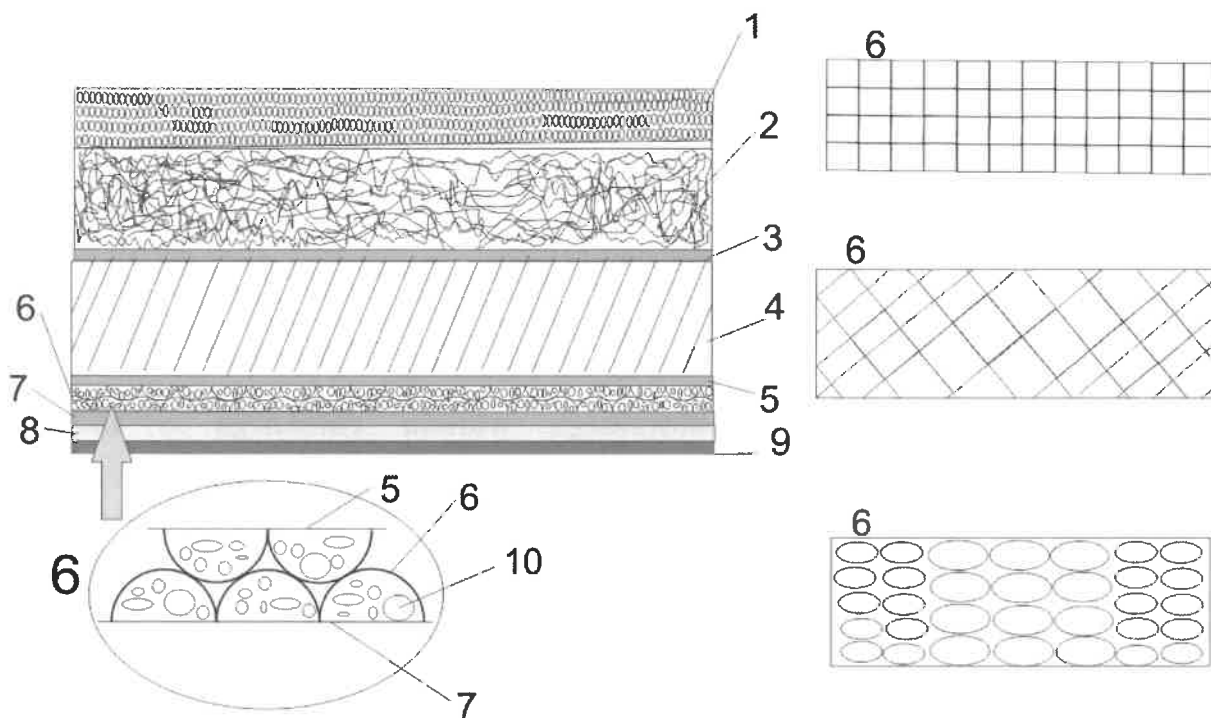
1. Własny projekt biodegradowalnego wkładu chłonnego o nazwie UNIVERSE wraz z kompostowalnym pokrowcem

Analizując dostępne alternatywy dla wyrobów jednorazowych można wyróżnić pieluchy tkaninowe, które są drugimi najpopularniejszymi produktami wybieranymi przez konsumentów. Na końcu są pieluchy biodegradowalne, które coraz bardziej zyskują na popularności, ze względu na rosnącą świadomość ekologiczną i zmieniające się preferencje konsumentów. Nowa wydajna i zrównoważona linia produkcyjna wytwarzająca jednorazowe, biodegradowalne wkłady chłonne i pokrowce wielokrotnego użytku, wykonane z naturalnych materiałów, mają zmotywować młodych rodziców do jeszcze większego zaangażowania w ochronę środowiska. Może być to mały krok w wielkich zamianach sposobu pieluchowania i powrotu do tkanin przeznaczonych na pieluchy. Jest to odzew na globalną potrzebę ekologiczną i ekonomiczną.

Przedmiotem własnego projektu jest połączenie pieluchy tekstylnej (pokrowiec wielokrotnego użytku) z biodegradowalną, jednorazową (wkład chłonny), która zużywa wielokrotnie mniej tworzyw jednokrotnego użytku. Surowce biodegradowalne muszą posiadać określoną strukturę chemiczną i spełniać wymagania dotyczące degradacji. Pożądany produkt musi zawierać w swoim składzie polimer naturalny, a znaczna ilość powstałego materiału powinna zostać w określonym czasie przekształcona w biomasę, wodę i dwutlenek węgla. Otrzymując tworzywo składające się z polimerów naturalnych i syntetycznych, które same nie biodegradowują lub tylko częściowo ulegają degradacji biologicznej, powodując rozpraszanie się

w środowisku drobnych pozostałości. Dlatego istotną kwestią jest otrzymanie produktu rozkładającego się w określonym czasie swojego użytkowania w minimum 60 %.

Omawiany wcześniej zaproponowany wkład chłonny ma kierunek wzdłużny (dłuższy bok) i prostopadle do niego kierunek poprzeczny (krótszy bok). Wyrób ma ponadto obszar przedni, tylny i znajdującą się pomiędzy nimi część obejmującą krocze (Rysunek 5 i 6).



Rysunek 2. Zaprojektowany przekrój poprzeczny biodegradowalnego wkładu chłonnego:

- 1 – włóknina bawełniana perforowana
- 2 – warstwa rozpraszająca ciecz (ADL)
- 3 i 7 – bibuła celulozowa
- 4 – pulpa celulozowa
- 5 – włóknina hydrofilowa celulozowa o gramaturze 8 g m^{-2} oddziela celulozę od SAP
- 6 – warstwa z kieszeniami SAP złożone z włókniny hydrofilowej celulozowej o gramaturze 12 g m^{-2} i włókniny hydrofilowej bambusowej o gramaturze 8 g m^{-2}
- 8 – folia oddychająca i izolująca na bazie poli(kwasu mlekowego)
- 9 – bibuła celulozowa z kolorowym nadrukiem
- 10 – biodegradowalny superabsorbent (SAP).

Rysunek 2 przedstawia przekrój poprzeczny omawianego produktu, który w całości prezentują Rysunki 4, 5 i 6. Wierzchnią warstwę, patrząc od strony noszącego, pokrywa perforowana włóknina bawełniana, bielona nadtlenkiem wodoru i prana, o gramaturze w zakresie $30 - 40 \text{ g m}^{-2}$, o średnicy otworów perforacji w granicach $0,015-0,050 \text{ cm}$, ilość otworów $60 - 240$ na cm^2 i grubości włókien $3 - 5 \text{ D}$ ($30 - 50 \mu\text{m}$) (Rysunek 5). Ma ona zapewnić odpowiednią higienę poprzez szybkie odprowadzenie płynów w głąb wkładu

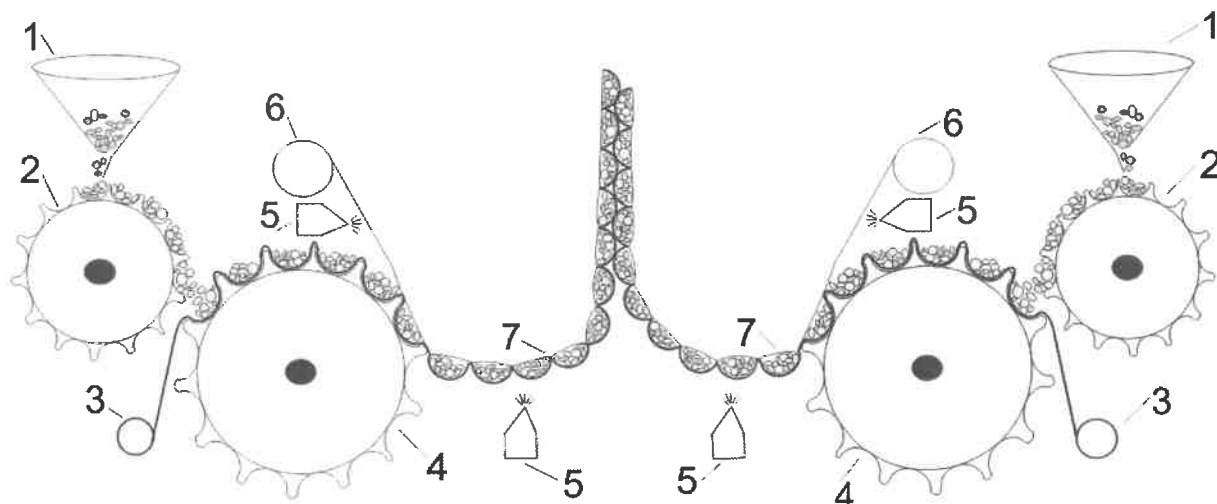
(możliwy przepływ tylko w jednym kierunku), co skróci czas retencji¹ i zagwarantuje suchość i komfort użytkownika. Włóknina wytworzona jest techniką spunlace o naturalnym kolorze. Wierzchnia warstwa od strony ciała jest hydrofilowa, natomiast warstwa wewnętrzna, od strony zawartości wkładu jest hydrofobowa. Można dodatkowo zastosować naturalne woski ułatwiające wchłanianie cieczy (np. Stantex Rep T, firmy Pulcra).

Dalej płyn trafia na warstwę rozprowadzającą ciecz składającą się z kilku połączonych ze sobą arkuszy włóknin (ADL) o gramaturze 30 - 50 g·m⁻², ma zdolność wchłaniania dużych ilości wilgoci, w szybkim tempie, tylko w jednym kierunku przekazuje ciecz na kolejne warstwy (nie ma możliwości powrotu cieczy). ADL zawiera mikrootwory w kształcie lejka (mikroperforacje), stożkowy kształt (szeroki otwór) przenosi płyny w kierunku materiału chłonnego, a wąski stożek zapobiega ponownemu powracaniu płynów w kierunku górnych warstw. Arkusz ADL posiada co najmniej 100 otworów na cm². Następnie płyn jest wchłaniany i magazynowany wewnątrz wkładu chłonnego. ADL zapewnia tymczasowy zbiornik dla cieczy, które kolejno są uwalniane i transportowane w głębsze warstwy rdzenia chłonnego. Zapobiega to gromadzeniu się cieczy przy skórze użytkownika, ogranicza wyciekanie cieczy ze struktury chłonnej i zapewnia użytkownikowi lepszą suchość i komfort. Warstwa rozprowadzająca ciecz powinna zostać wytworzona w procesie spajania powietrzem (through air bonding), która gwarantuje otrzymanie materiału o grubych włóknach, miękkiego, wytrzymałego, elastycznego, oddychającego i absorbującego duże ilości cieczy. Dobrym biodegradowalnym przykładem, który mógłby być zastosowany jako warstwa ADL jest produkt firmy Novamont o nazwie Mater-bi, który opiera się na polisacharydach (skrobia, celuloza, oleje roślinne i ich różnych kombinacjach). Następnie za pomocą kleju termotopliwego, biodegradowalnego ADL jest łączone z bibułą celulozową o gramaturze 10 g·m⁻², która owija rdzeń chłonny (warstwy 4–6) i jednocześnie izoluje od pozostałych arkuszy. Ten przykład wykonania umożliwi przepływ płynów przez całą grubość wkładu chłonnego i dociera nawet do obszarów najbardziej oddalonych.

Kolejną częścią jest warstwa pulpy celulozowej (Rysunek 2, pkt. 4) stanowiąca rdzeń wkładu chłonnego zwykle stosowana jest w stosunku wagowym 1 : 0,5-2,5 do ilości SAP. Warstwa ta szybko izoluje płyn od ciała użytkownika i przekazuje do kolejnej warstwy zawierającej SAP, która znacznie lepiej zatrzymuje ciecz. Celulozę w zwartej postaci rozwłóknia się podczas procesu produkcyjnego tak, aby otrzymać puszystą masę celulozową. Dąży się do jak największego zminimalizowania ilości pulpy ze względu na dużą ilość

¹ Retencja jest miarą tego, jak dobrze rdzeń chłonny może wchłonać, związać i zatrzymać zaabsorbowaną ciecz [74]

przeźreni powietrznych pomiędzy włóknami. Nadmierne ściśnięcie zmniejsza jej wydajność oraz walory estetyczne i dodatkowo powodując nadmierną jej sztywność, co znacząco zmniejsza komfort użytkowania. Masa celulozowa musi posiadać certyfikat Forest Stewardship Council (FSC), która określa wytyczne odnośnie odpowiedniej gospodarki leśnej, uwzględniając aspekty ekologiczne, społeczne i ekonomiczne. Puszysta pulpa przyklejona jest do włókniny o gramaturze 8 g m^{-2} , która oddziela celulozę od SAP, aby uniknąć mieszania się tych dwóch surowców, co ułatwi później proces recyklingu.



Rysunek 3. Proponowany schemat powstawania warstwy 6 z kieszeniami superabsorbentu:

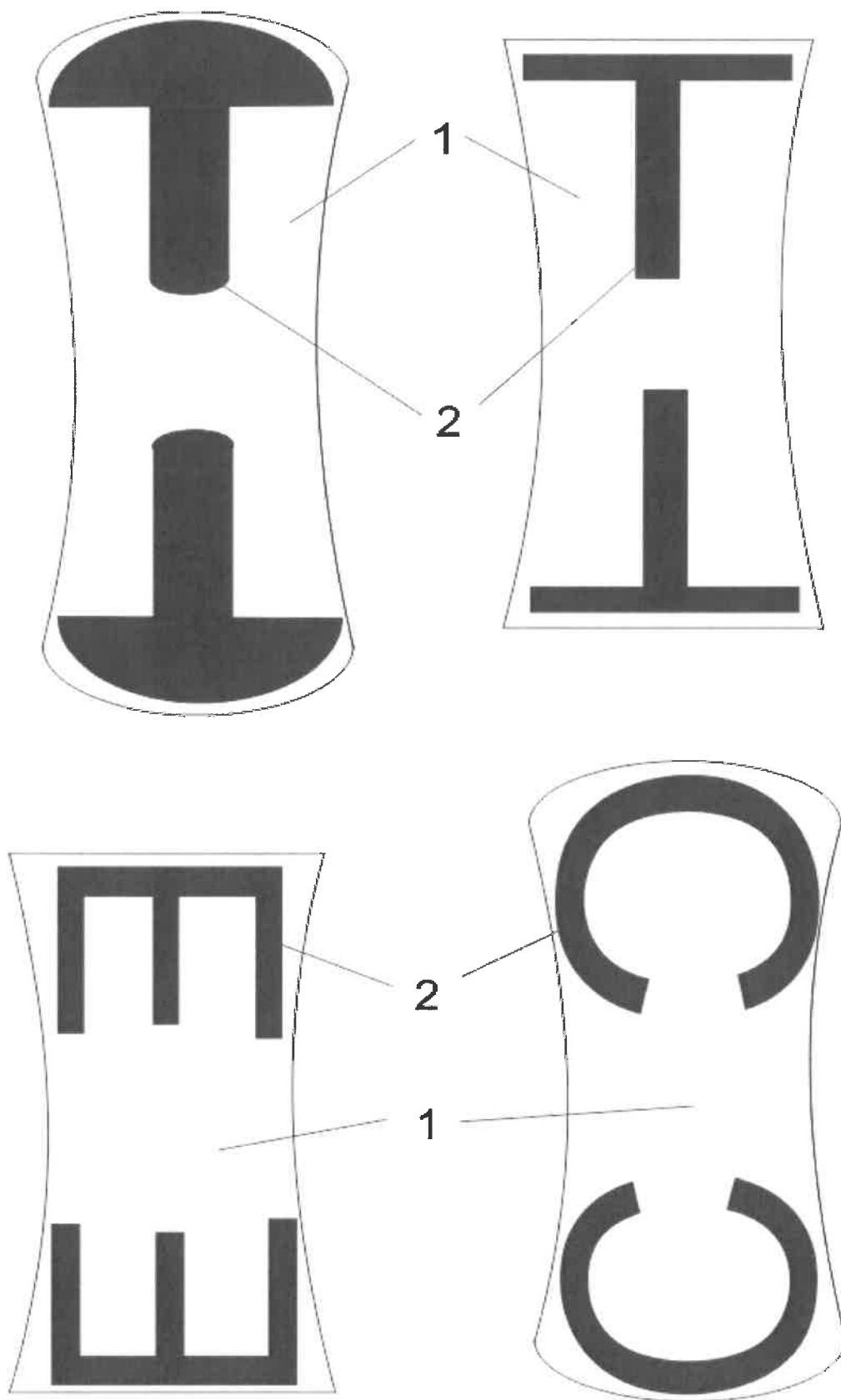
- 1 – podajnik superabsorbentu (SAP);
- 2 – rolka porcjująca ilość SAP;
- 3 – rolka włókniny hydrofilowej celulozowej o gramaturze 12 g m^{-2} ;
- 4 – rolka rozdzielająca równe ilości SAP w włókninowe kieszenie;
- 5 – aplikator/rozpylacz kleju
- 6 – rolka włókniny hydrofilowej celulozowej o gramaturze 8 g m^{-2} ;
- 7 – zamknięta, pojedyncza kieszeń z określoną ilością SAP

Obszary obejmujące krawędzie boczne w kierunku wzdłużnym wyrobu oraz tylny i przedni bok będą pozbawione cząstek superchłonnego polimeru, w celu umożliwienia przymocowania do siebie krawędzi poszczególnych warstw budujących wkład chłonny (Rys. 2, głównie warstw 1, 3, 5–7). Projekt obejmuje kanały (warstwa 6), tzn. obszary, które są zasadniczo pozbawione cząstek superabsorbentu. Granulki również nie będą umieszczone w miejscach spojenia włókniny, które znajdują się pomiędzy wypełnionymi kieszeniami SAP. Z przyczyn związanych z procesem technologicznym, niewielka ilość superchłonnego polimeru może występować w szczelinach, co jednak nie wpływa na ogólną funkcjonalność (około 85% warstwy 6 stanowi SAP). Rysunek 3 przedstawia proces umieszczania SAP w kieszeniach utworzonych z hydrofilowej włókniny (pkt. 4). Cząstki superabsorbentu są osadzone w

kieszeniach od strony wewnętrznej włókniny hydrofilowej, celulozowej (Rys. 2, pkt. 6 i Rys. 3, pkt. 3). Następnie zostają zamknięte (sklejone krawędzie kieszeni) za pomocą tej samej włókniny odwijanej z rolki podającej (Rys. 3, pkt. 6), na którą od wewnętrznej strony wtryskiwany jest klej w ilości 0,25 – 0,50 g m⁻² (Rys. 3, pkt 5). Warstwa zewnętrzna włókniny spryskiwana biodegradowalnym klejem, w celu przymocowania całej warstwy 6 do arkusza 5 i 7 (pokazanego na Rysunku 2), który nie ma bezpośredniego kontaktu z SAP. Kieszenie mogą posiadać różne kształty o rozmaitych wielkościach (środek wkładu większe, a przód i tył mniejsze kieszenie) np. gwiazda o różnej ilości ramion, kwadrat, prostokąt, romb, elipsa, koło itd. (Rysunek 5). Klej termotopliwy będzie równomiernie wtryskiwany (Rys. 3, pkt. 5) na włókninę podającą z odwijaka (Rys. 3, pkt 6). W ten sposób będzie miał bezpośredni kontakt z polimerem superchłonny znajdującym się wewnątrz kieszeni. To spowoduje przyklejenie się cząsteczek SAP do powierzchni włókniny i ich unieruchomienie. Przewidziano również, że klej nanoszony na włókninę odwijaną z odwijaka (Rys. 3, pkt 3) również przeniknie do wnętrza kieszeni wypełnionych SAP i przymocuje granulki do wewnętrznej krawędzi podłoża włókninowego. Usztywnienie cząstek pozwala na zachowanie przez superabsorbent swojego pierwotnego kształtu i utworzenie lub pozostawienie w ten sposób pustych przestrzeni pomiędzy ziarnami. Dobrze znanym sposobem zwiększenia sztywności jest kowalencyjne i/lub jonowe sieciowanie grup karboksylowych odsłoniętych na powierzchni cząstek SAP tzw. sieciowanie powierzchniowe. Włókniny podawane z obu odwijaków (Rys. 3 pkt. 3 i 6) sklejają się w niewielkiej powierzchni 2 – 4 mm (Rys. 3, pkt. 7), zamykając jednocześnie kieszeń z SAP. W obszarze krocza skupiono około 50% przewidzianej ilości SAP, ponieważ w tej części najszybciej i najwięcej trafia wydzielin. Pozostałe 50% jest rozłożone następująco: 30% trafia z przodu wkładu, a 20% z tyłu. Takie rozwiązanie wprowadzono, ponieważ moc początkowo trafia w większej ilości na przednią część wyrobu, a w momencie przepełnienia pojemności lub oddania stolca można się spodziewać zawartości w tylnym obszarze produktu. Cząstki SAP mogą przyjmować następujące formy: granulek, pyłku, kulek, włókien, płatków o różnych wielkościach w zależności od potrzeb. W projekcie zostały zastosowane granulki, ze względów możliwości laboratoryjne i takie materiały zostały zbadane.

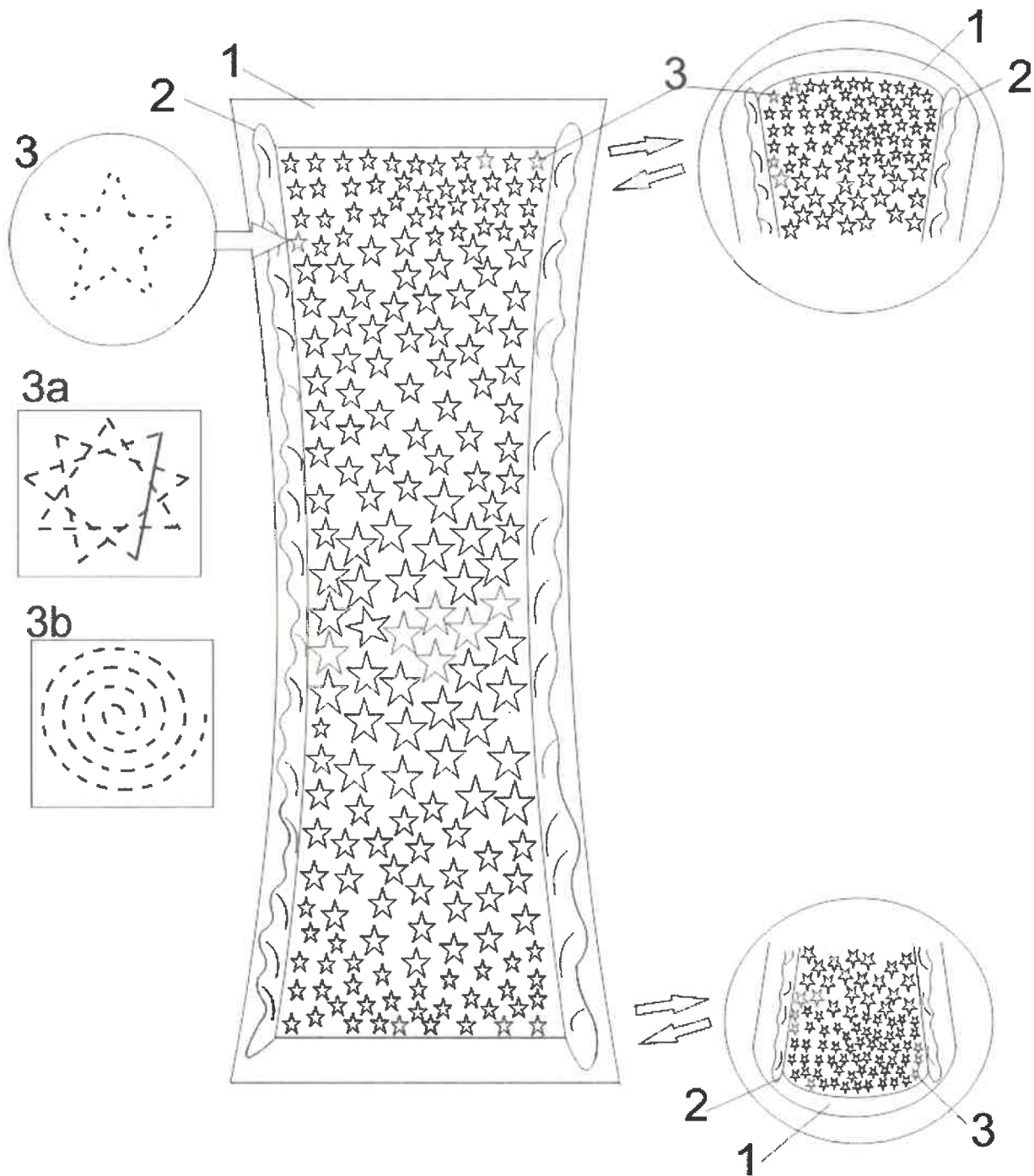
Szczelna warstwa białej, elastycznej folii o gramaturze 15 g m⁻², na samym dole zaprojektowanego wkładu, wykonana jest z poli(kwasu mlekowego) (Rysunek 3, pkt 8). Ponadto dolna warstwa ma paroprzepuszczalność wynoszącą 1000–2000 g/m²/24 h. Folia posiada mikropory o wielkości około 1 μm, czyli spełniony jest wymóg, aby średnica porów była mniejsza niż minimalna średnica kropli wody 20 μm i większa niż średnica cząsteczki wody (para wodna) 0,0004 μm. W czasie użytkowania następuje wydłużenie wszystkich

warstw zewnętrznych wyrobu (najbardziej oddalonych od noszącego), natomiast warstwy wewnętrzne ulegają ściśnięciu ze względu na zachowanie kształtu tzw. łódki. Po pochłonięciu wydzielin wkład chłonny jest zabrudzony, a plamy mogą być widoczne przez warstwę spodnią (folia). Może być to konsekwencją niskiej gramatury folii lub braku dodatkowej warstwy w postaci włókniny lub bibuły z nadrukiem. Takie prześwitywanie zawartości produktu ma negatywny wpływ na odbiór wyrobu przez konsumenta, ponieważ jest ona wtedy postrzegana jako towar niskiej jakości. Należy dodatkowo uwzględnić walory ekologiczne i ekonomiczne. Wyprodukowanie cieńszej folii wiąże się z wykorzystaniem mniejszej ilości surowców (mniej jest poddawana recyklingowi lub trafia na wysypiska śmieci), czyli też obciążenie finansowe zostanie zredukowane. Możliwe jest również zastosowanie na omawianym tworzywie dodatkowej warstwy, w postaci np. bibuły o gramaturze 10 g m^{-2} , na której można nadrukować dowolną grafikę, która poprawi walory estetyczne i wizualne wkładu. Z drugiej strony zastosowanie cienkiej bibuły nie jest konieczne, ponieważ wyrób zostanie umieszczony w kolorowym i wysublimowanym pokrowcu. Dodatkowy arkusz (bibuła) może przyczynić się do powstawania odpadów w trakcie procesu produkcyjnego i wykorzystania większego nakładu pracy i energii, co generuje dodatkowe koszty.



Rysunek 4. Projekt różnych możliwości aplikacji kleju na tylnej warstwie wkładu chłonnego: 1 – powierzchnia wyrobu; 2 – powierzchnia kleju.

Rysunki 4 i 5 przedstawiają rzut wkładu biodegradowalnego w stanie rozprostowanym (bez elementów elastycznych w obszarze krocza), aby zwizualizować podstawową strukturę. Docelowo produkt będzie posiadał kształt tzw. łódki. W obszarze krocza będą dodatkowo umieszczone falbany wykonane z elastycznej bawełny z powłoką hydrofobową (pod nazwą natural stretch), która zastąpi powszechnie stosowane gumki syntetyczne i jednocześnie zabezpieczy zawartość wyrobu przed wyciekami. Część, która jest od strony noszącego, jest warstwą od strony patrzącego na Rysunku 4 i 5. Opcjonalnie można na warstwę bawełnianą (warstwa 1), tak jak opisywano wcześniej, zastosować bibułę higieniczną o wymiarach 300 [mm] x 100 [mm], w celu oddzielenia większych zabrudzeń od pozostałych części wyrobu. W projekcie przewidziano dodatkowo specjalne torebki biodegradowalne, w które można włożyć zużyty, zabrudzony produkt (np. na spacerze lub w podróży), aby wyizolować nieprzyjemny zapach i nagromadzone bakterie.

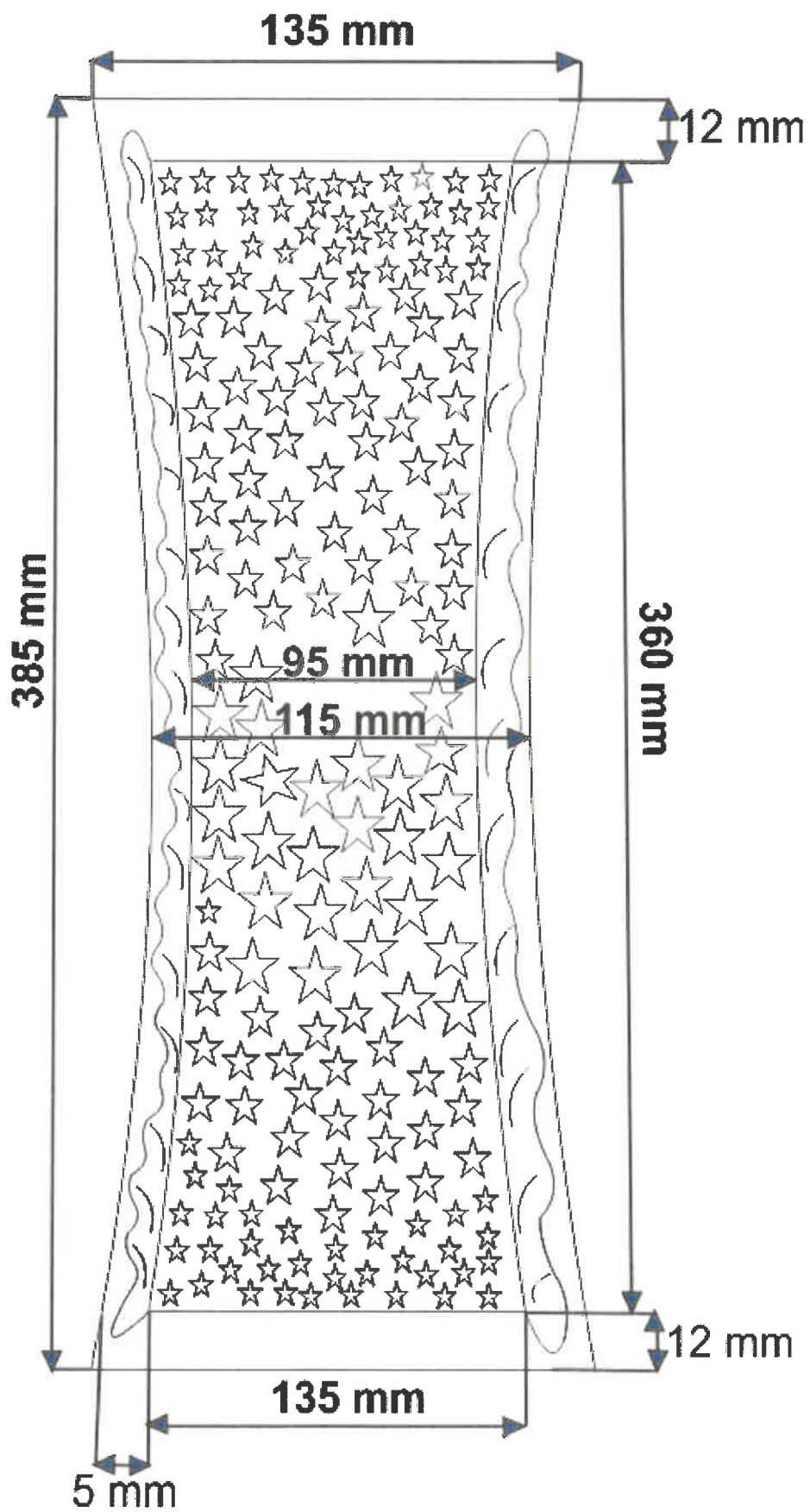


Rysunek 5. Projekt warstwy wewnętrznej wkładu chłonnego:

- 1 – część boczna wkładu nie posiadająca perforacji;
- 2 – falbanki chroniące przed wyciekami bocznymi;
- 3 – część perforowana wkładu chłonnego w kształcie np. gwiazdy, 3a – perforacja w kształcie złożonej gwiazdy, 3b - perforacja w kształcie ślimaka).

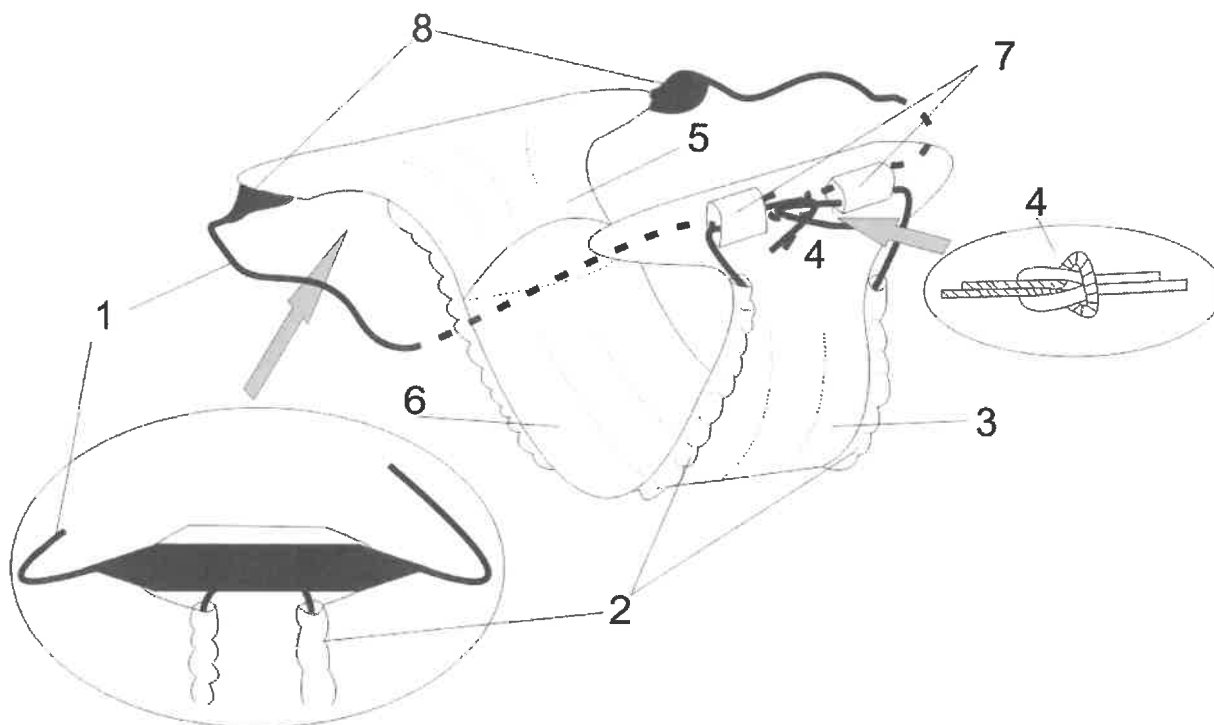
Tabela 3. Proponowane wymiary szczegółowe jednorazowego wkładu chłonnego do zastosowania w pokrowcu wielokrotnego użytku.

L.p.	Parametr	Jednostka	Wartość
1	Długość całkowita	mm	385 ± 10
2	Szerokość całkowita (przód, tył)	mm	150 ± 10
3	Długość wkładu chłonnego	mm	360 ± 10
4	Szerokość wkładu chłonnego (przód, tył)	mm	135 ± 10
5	Szerokość całkowita (środek wkładu – obszar krocza)	mm	115 ± 10
6	Szerokość wkładu chłonnego (środek wkładu – obszar krocza)	mm	95 ± 10
7	Masa wkładu	g	25 ± 2
8	Ilość superabsorbentu	g/szt.	15 ± 1
9	Ilość pulpy celulozowej	g/szt.	5 ± 1
10	Odpad	%	3



Rysunek 6. Proponowane wymiary biodegradowalnego, jednorazowego wkładu chłonnego.

Biodegradowalny wkład chłonny jest przymocowany do warstwy wierzchniej pieluchy wielorazowego użytku w strefach łączenia z przednią i tylną krawędzią wyrobu, wtedy obszar w obrębie krocza nie będzie przymocowany (umiejscowiony między nogami noszącego). Mocowanie może mieć kształt litery T, E, C lub grzyba, czyli może być przyklejony względem przedniego i tylnego brzegu, wzdłuż przedniego i tylnego boku (Rysunek 4), pozostawiając część krocza nie przyklejoną do pokrowca. Istnieje możliwość umieszczenia wkładu w pokrowcu, poprzez wsunięcie wyrobu w głąb kieszeni, znajdujących się wewnątrz pokrowca wielokrotnego użytku (Rysunek 7 i 8A). Przednia, tylna i strefa krocza wkładu chłonnego podzielone są na trzy równe części. Przednia część projektowanego wyrobu absorpcyjnego jest skierowana w stronę przedniej krawędzi taliowej pokrowca wielorazowego użytku i analogicznie tylna strefa jest skierowana w stronę tylnego boku otulacza, a obszar obejmujący krocze rozciąga się pomiędzy tymi obszarami. Całkowita długość wyrobu (Tabela 3) jest zdefiniowana jako największe wydłużenie wkładu chłonnego wzdłuż lub równoległe do osi podłużnej. Produkt według niniejszego projektu może być prostokątny lub posiadać zaokrągloną krawędź przednią i tylną. Obszar obejmujący krocze ma mniejszą szerokość niż część przednia i tylna wkładu chłonnego (Rysunek 6). Wyrób nie powinien wywoływać podrażnień i nie zawierać: dziur, otarć, przetarć, plam, ciał obcych, zanieczyszczeń zewnętrznych i nieznanymi zapachów. Projektowane wkłady chłonne UNIVERSE w różnych ilościach będą pakowane w worki papierowe, a następnie wraz z kompatybilnym pokrowcem (otulaczem) w odpowiedni karton.



Rysunek 7. Koncepcja pokrowca wielorazowego, w którego wnętrzu zostanie umieszczony zaprojektowany biodegradowalny wkład chłonny:

- 1 – sznurki/tasiemki do wiązania pieluchy;
- 2 – tunel na tasiemkę/sznurek do zmarszczenia/ściągnięcia wiązania przy udach w celu dopasowania rozmiaru do dziecka;
- 3 – warstwa spodnia pokrowca wielorazowego;
- 4- wiązanie płaskie pokrowca w celu dopasowania rozmiaru do dziecka;
- 5 – kieszonka na wkład biodegradowalny chłonny oraz zapobiegający wyciekom górą pokrowca;
- 6 – warstwa wewnętrzna pokrowca;
- 7 – tunele ułatwiające wiązanie i dopasowanie rozmiaru pokrowca do dziecka;
- 8 – gruba, szersza taśma/sznurek, która poprawia komfort dziecka w czasie związania pokrowca.

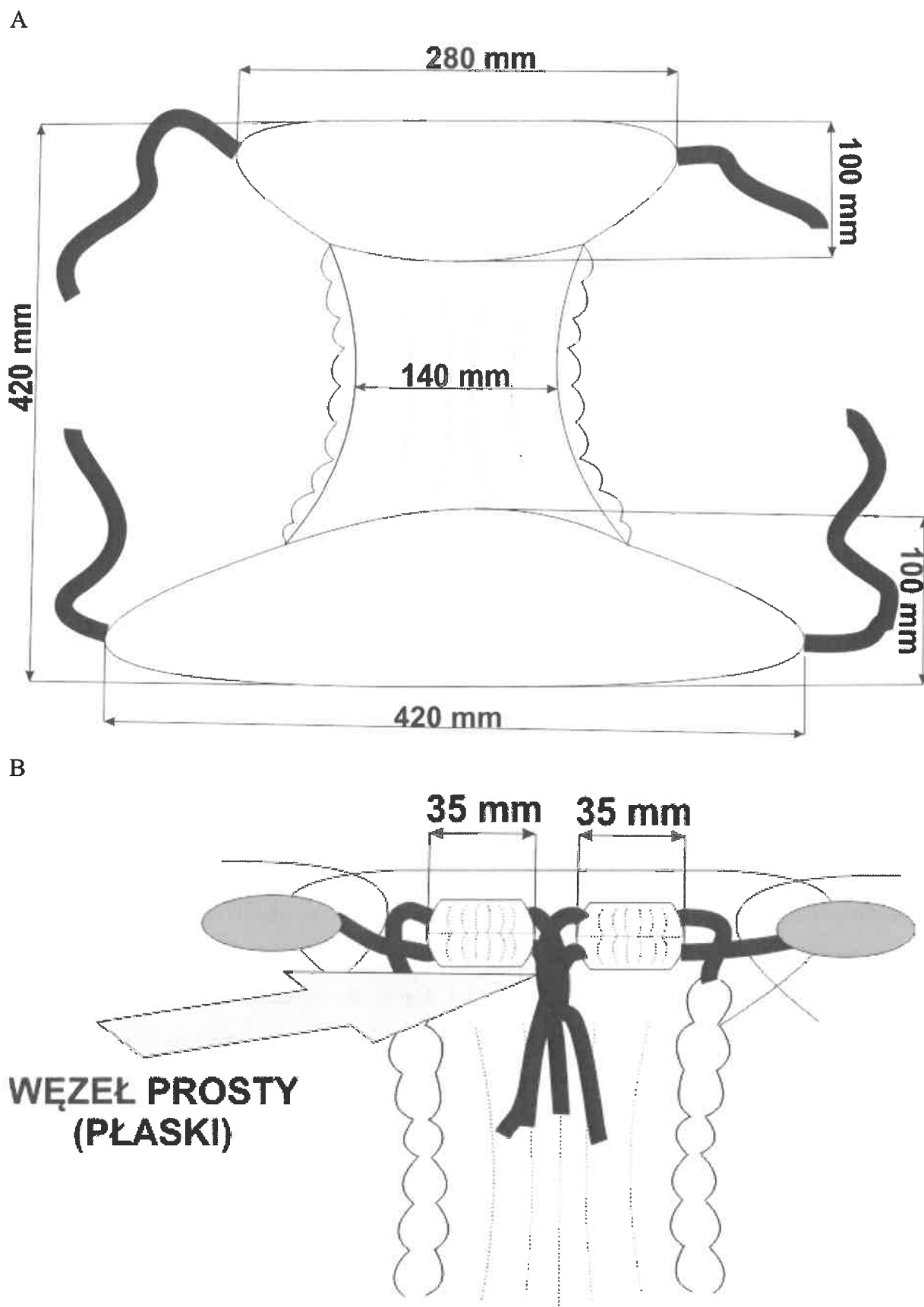
Umieszczając wkład chłonny w pokrowcu, a później zakładając na ciało noszącego, ulega on wygięciu, zakrzywieniu, gdzie część przednia i tylna sięgają aż do dolnej części talii użytkownika. Obszar krocza jest mocno wygięty i w tym miejscu wkład jest najbardziej wybruszony. Warstwa wewnętrzna zostaje ściśnięta, a warstwa najbardziej zewnętrzna rozciągnięta. Gdy wkład ulega zwilżeniu następuje natychmiastowe zwiększenie objętości SAP (pęcznienie), jednak granulki mają wystarczająco dużo miejsca, żeby swobodnie się rozszerzać. Należy pamiętać, że kiedy polimery pęcznieją, następuje jeszcze większe rozciągnięcie warstw zewnętrznych wkładu. Co może być zniwelowane przez elastyczną, puszystą warstwę pulpy celulozowej, jednak będzie to dużo bardziej widoczne niż w standardowych pieluchach (zgrubienia, fałdy). Dlatego wkład jest przyklejany do pokrowca tylko w częściach przedniej i tylnej (Rysunek 4), żeby pozwolić folii na swobodne odkształcanie i rozciąganie się na skutek powstałych fałd i zgrubień w obszarze krocza. Tabela 4 i Rysunek 8 przedstawiają sugerowane wymiary zaprojektowanego pokrowca wielorazowego.

Tabela 4. Proponowane wymiary szczegółowe pokrowca (otulacza) wielokrotnego użytku.

L.p.	Parametr	Jednostka	Wartość
1	Długość całkowita	mm	420 ± 10
2	Szerokość całkowita (przód)	mm	280 ± 10
3	Szerokość całkowita (tył)	mm	420 ± 10
4	Szerokość całkowita (obszar krocza)	mm	140 ± 10
5	Długość tasemek/sznurków (część tylna)	mm	150 ± 10
6	Długość tasemek/sznurków (część przednia wraz z sznurkiem przechodzącym przez część w obrębie krocza)	mm	350 ± 10
7	Szerokość szlufek (przód)	mm	35 ± 5

Propozycja procesu technologicznego wytwarzania wkładu chłonnego na podstawie Rysunku 2:

1. Utworzenie kieszeni o odpowiednim kształcie (Rys. 3) i uformowanie z włókniny hydrofilowej, celulozowej i wprowadzenie granulek superabsorbentu w powstałe zagłębienia
2. Wyłożenie na wierzchniej warstwie włókniną celulozową (arkusz 5)
3. Formowanie określonego kształtu na kole formującym wkładu z pulpy celulozowej (warstwa 4)
4. Cięcie i owinięcie bibułą celulozową warstw 4 – 6
5. Formowanie warstwy 2 rozprowadzającej (ADL) i przyklejenie na wierzchniej warstwie bibuły celulozowej (warstwa 3)
6. Formowanie kształtu bawełnianej włókniny perforowanej (warstwa 1), która metodą igłowania lub ultradźwiękowo zostaje przymocowana do warstwy ADL
7. Z zewnętrznej strony folii oddychająco-izolującej naniesienie biodegradowalnego kleju i nałożenie kolorowej bibuły z dowolnym nadrukiem
8. Z wewnętrznej strony folii oddychająco-izolującej naniesienie biodegradowalnego kleju i przyklejenie do bibuły celulozowej, zamykającej (otulającej) wkład chłonny (warstwa 7).



Rysunek 8. Proponowane wymiary wielorazowego pokrowca: A – cały wyrób od strony wewnętrznej, B – przód otulacza od strony zewnętrznej.

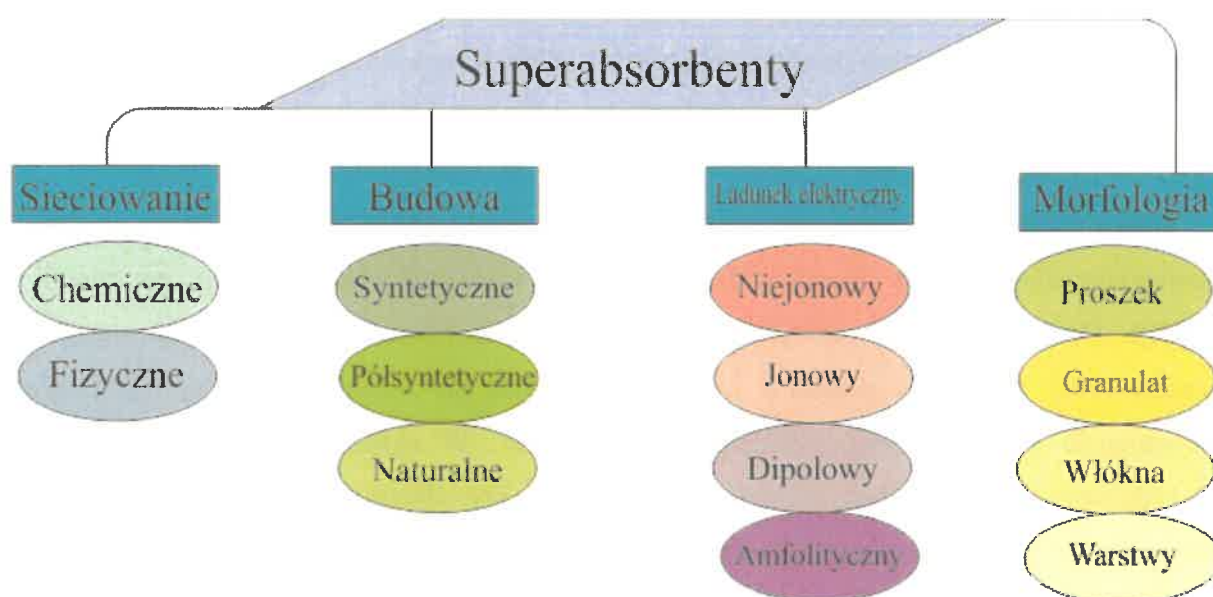
Zaproponowany trwały, antybakteryjny, posiadający przeciwutleniacze, wielorazowy pokrowiec (Rysunek 7 i 8) zostanie wykonany z materiałów naturalnych (np. eukaliptus, wodorosty). Będą to tworzywa jednego gatunku, co znacznie ułatwi proces recyklingu. Większość tego typu wyrobów składa się z tkaniny paroprzepuszczalnej, poliestrowej laminowanej poliuretanem, które są materiałami pochodzenia petrochemicznego. Brak rzepów, zatrzasków, gumek również ułatwia proces przetwarzania. Biodegradowalna warstwa zewnętrzna, o właściwościach hydroizolujących zostanie pokryta woskiem o długich łańcuchów parafinowych. Gumki zostaną zastąpione przez elastyczną bawełnę. Pokrowiec będzie posiadał wewnątrz z przodu i z tyłu kieszenie na wsunięcie wkładu do środka (jeśli będzie to konieczne np. w przypadku płynnych wydzielin i wycieków górną częścią wyrobu) (Rysunek 8). Można również przykleić zaprojektowany wsad bezpośrednio na zewnętrzną część kieszeni (Rysunek 7 pkt. 5, 6 lub 8A). Zaprojektowane sznurki/tasiemki (patrz Rysunek 7 pkt. 1, 4) będą służyć dopasowaniu rozmiaru do określonego użytkownika, co sprawia, że dany pokrowiec może być używany przez większość okresu pieluchowania (według projektu preferowana masa dziecka 5 – 15 kg). Przewidziano również zastosowanie przez dzieci kilkuletnie (przedszkolne), które mają problemy zdrowotne lub nie opanowały umiejętności załatwiania potrzeb w toalecie.

2. Polimery superchłonne

Superabsorbenty (SAP) charakteryzują się zdolnością pochłaniania kilkadziesiąt lub kilkaset razy więcej płynów niż same ważą. Nawet wpływ dużego ciśnienia nie powoduje wycieku cieczy z zamkniętych kanałów i przestrzeni między łańcuchowych SAP [53,54]. Cecha ta decyduje o szerokim zastosowaniu tych polimerów, między innymi w produktach higienicznych, takich jak pieluchy dla dzieci i dorosłych, wkładki higieniczne, podkłady higieniczne, wkładki laktacyjne [55]. Najczęściej i najszerzej stosowanym materiałem do produkcji SAP jest poli(kwas akrylowy) [7], jednak powstałe pieluchy z tego typu surowców nie ulegają biodegradacji i/lub kompostowaniu, co powoduje długotrwałe problemy środowiskowe. Naprzeciw tym wyzwaniom wychodzą naukowcy, przedsiębiorcy i sami konsumenci, żeby znaleźć najlepszą alternatywę, która będzie przyjazna i korzystna dla wszystkich oraz środowiska naturalnego. W ostatnim czasie powstaje bardzo dużo prac naukowych, w których badacze aktywnie pracują nad otrzymaniem biodegradowalnego produktu, poprzez syntezę polimerów syntetycznych z naturalnymi.

Polimery superchłonne można podzielić (Rysunek 9) w zależności od:

- typu sieciowania na – sieciowane chemicznie (wiązanie kowalencyjne) lub fizycznie (wiązanie wodorowe lub przenikanie się sieci polimerowych) [56]. Wiązanie kowalencyjne (ponad 100 kJ mol^{-1}) jest wiązaniem silnym, usieciowanie oparte na tego typu wiązaniach powstaje najczęściej w wyniku polimeryzacji wolnorodnikowej z udziałem czynnika sieciującego (najczęściej wielofunkcyjny monomer) i prowadzi do powstania trwale połączonych łańcuchów. Sieciowanie fizyczne jest słabym oddziaływaniem między poszczególnymi cząsteczkami (kilka kJ mol^{-1}).
- budowy – jest to najważniejszy podział na: syntetyczne, półsyntetyczne (syntezowane poprzez dodanie syntetycznego składnika do naturalnego) lub półnaturalne (naturalny składnik działa jako środek sieciujący dla syntetycznych monomerów) i naturalne otrzymywane całkowicie z polimerów naturalnych (polisacharydy i białka).



Rysunek 9. Przykładowy podział superabsorbentów.

- ładunku elektrycznego, które najczęściej są stosowane w polimerach inteligentnych. Można wyróżnić polimery niejonowe [57] (nieposiadające ładunków elektrycznych), jonowe (anionowe lub kationowe), dipolowe [58] (suma ładunków jest równa zero – posiadają zarówno aniony, jak i kationy), amfolityczne [59] (posiada zarówno grupy zasadowe, jak i kwasowe).
- morfologii, która nadawana jest w procesie technologicznym w zależności od zastosowania. Tak jak prezentuje Rysunek 9 można wyróżnić superabsorbenty w postaci proszku [60], granulatu [61], włókien [62] i warstw (arkuszy) [63], których kształt nie powinien ulegać zmianie w trakcie pęcznienia i nacisku.

Ze względu na rosnące koszty i ograniczone zasoby ropy naftowej, polimery naturalne są obiecującą, opłacalną, zrównoważoną i najlepszą alternatywą dla polimerów syntetycznych. Dlatego w ostatnim czasie znacznie wzrosło zainteresowanie materiałami pochodzenia roślinnego z powodu ich łatwej dostępności, odnawialności, nietoksyczności i biodegradowalności. Najczęściej w strukturach SAP występują polisacharydy takie jak: celuloza, skrobia, chitozan, alginian, dekstryna, agar, karagenina i guma gellan. W pracy badawczej skupiono się głównie na skrobi i chitozanie [7] [D1].

Chociaż superabsorbenty oparte na polimerach syntetycznych mają duże zdolności wchłaniania płynów. Jednak kopolimery na bazie szczepionej skrobi mają coraz większy potencjał aplikacyjny w przemyśle ze względu na ich niski koszt. Także duży udział skrobi w powstałych żelach przyczynia się do ich biodegradowalności, co sprawia, że stają się przyjazne dla środowiska. Realizując badania w zakresie wytwarzania ekologicznego polimeru superchłonnego, skierowano uwagę na syntezę kopolimeru na bazie skrobi.

3. Półnaturalne superabsorbenty bazujące na skrobi i kwasie akrylowym

Obecnie bardzo prężnie prowadzone są badania mające na celu otrzymanie superabsorbentu biodegradowalnego, który charakteryzowałby się znakomitymi właściwościami pęcznienia i retencji. Dodatkowo byłby przyjazny dla środowiska i opłacalny w produkcji na skalę przemysłową. Większość patentów i publikacji skupia się na celulozie jako najlepszym pretendencie do otrzymania pożądanых właściwości. W eksperymentach projektowych zdecydowano się na zgłębienie możliwości skrobi, która jest odnawialnym, tanim, powszechnie dostępnym (m.in. ziemniaki, kukurydza, ryż, pszenica) i biodegradowalnym polisacharydem. Łańcuch biochemiczny odpowiedzialny za syntezę skrobi obejmuje cząsteczki glukozy wytwarzane w komórkach roślinnych w procesie fotosyntezy. Skrobię syntetyzowaną przez komórki roślinne tworzą dwa rodzaje polimerów: amylopektyna i amyloza. Amylopektyna składa się z liniowych łańcuchów jednostek glukozy połączonych wiązaniami α -1,4 glikozydowymi i jest silnie rozgałęziona w pozycjach α -1,6 małymi łańcuchami glukozy w odstępach 10 nm wzdłuż osi cząsteczki. Amyloza jest zasadniczo liniowym łańcuchem α -1,4 glukanów z ograniczonymi punktami rozgałęzień w pozycjach α -1,6 i stanowi 15-30% zwykłej skrobi [64].

Chcąc uzyskać określone właściwości wymagane dla konkretnego zastosowania, należy najpierw rozważyć dostępność danego rodzaju skrobi oraz koszty procesu, aby później przejść do modyfikacji chemicznej lub fizycznej. Analizując polimeryzację kwasu akrylowego ze skrobią dużą rolę odgrywa zastosowany inicjator reakcji (wykorzystywano azotan amonu i ceru

(IV) (CAN) oraz nadsiarczan potasu (KPS)), ponieważ to on determinuje mechanizm poszczególnych etapów procesu. W niniejszej pracy badawczej sześcioma różnymi ścieżkami reakcji otrzymano sześć różnych produktów syntezy (SS-g-PAA(12/CAN); SS(12)-g-PAA (CAN); SS-g-PAA (CAN); SS-g-PAA (KPS); CS-g-PAA (CAN/U/NaOH); CS-g-PAA (KPS/U/NaOH)). Na podstawie Rysunku 1 na stronie 4 w publikacji [D2] przedstawiającego mechanizm reakcji z zastosowaniem jonów cerowych (Ce^{4+}) jako inicjatora, można zaobserwować przebieg reakcji polimeryzacji wolnorodnikowej. W wyniku omawianego procesu następuje rozerwanie wiązania C₂-C₃ jednostek sacharydowych i utworzenie wolnych rodników zdolnych do inicjowania polimeryzacji akrylanów. Natomiast analizując Rysunek 2 tej samej publikacji wspomnianej wcześniej [6], gdzie zaprezentowano mechanizm reakcji zużyciem inicjatora redoks w postaci jonów nadsiarczanowych ($S_2O_8^{2-}$). W tym przypadku następuje oderwanie się kationów H⁺ od grupy hydroksylowej i przyłączenie monomeru akrylowego. Jako środek sieciujący dla wszystkich procesów zastosowano *N,N'*-metylenobisakrylamid (MBA).

W badaniu FTIR udało się wyznaczyć nowe pasmo przy 1700–1728 cm⁻¹, które przypisane jest drganiu C=O grup karboksylowych ([D2], Rysunek 3, strona 8). Widma i intensywności pasm po procesie polimeryzacji różnią się od tych dla natywnych substratów, więc można wnioskować, że reakcja szczerzenia kwasu akrylowego na skrobi zaszła pomyślnie.

Istotną rolę odgrywa struktura superabsorbentu, ponieważ powstające pory, kanały, pęknięcia i wolne przestrzenie decydują o ilości zaabsorbowanej cieczy. Najbardziej urozmaiconą strukturę miały materiały powstałe w wyniku polimeryzacji z dodatkiem mocznika i wodorotlenku sodu (Rysunek 4, strona 9 wspomnianej publikacji). W trakcie reakcji łańcuchy monomerów tworzyły luźno związane przestrzenie, dzięki temu polimer był w stanie pochłonąć większe ilości płynu i go zatrzymać. Sama skrobia charakteryzuje się płaską, gładką powierzchnią kolistych granulek, natomiast po połączeniu z kwasem akrylowym struktura powstałych materiałów stała się pofałdowana i chropowata. Należy uwzględnić również proces obróbki produktów już po wysuszeniu (mielenie i utlenianie), które również mogą powodować zmianę morfologii powierzchni.

Analiza termogravimetryczna zobrazowała typowy dwustopniowy proces rozkładu skrobi, gdzie dostrzeżono większą stabilność termiczną dla skrobi kukurydzianej (CS) niż rozpuszczalnej (SS) (Tabela 2, strona 10 omawianej publikacji [D2]). Amylopektyna posiada rozgałęzioną strukturę i dodatkowe wiązania glikozydowe, które zwiększa stabilność termiczną kopolimerów, inaczej niż sama liniowa amylaza. Wiadomym jest, że w początkowej fazie procesu następuje odparowanie wody (~10%), żeby później następował rozkład

poszczególnych składowych kopolimerów. W kolejnym etapie degradowuje skrobia, a na końcu kwas akrylowy i ściśle usieciowane łańcuchy kopolimerów.

Ukierunkowując się na otrzymanie superabsorbentu, który mógłby znaleźć zastosowanie w wyrobach higienicznych najważniejszą kwestię stanowiły właściwości absorpcyjne polimeru. W wyniku szczepienia kwasu akrylowego na skrobi następuje rozszerzenie się przestrzeni między łańcuchowych w wyniku odpychania się przeciwnie naładowanych grup funkcyjnych i w ten sposób płyn wchłaniany jest do wnętrza kopolimeru. Analizując pęcznienie w roztworze soli mamy do czynienia z efektem ekranowania dodatnich ładunków, który powoduje obniżenie stopnia pęcznienia. Dodatkowo zjawisko odpychania elektrostatycznego pomiędzy anionami powoduje obniżenie ciśnienia osmotycznego między roztworem wewnętrznym hydrożelu, a roztworem zewnętrznym. Wartościowość kationów ma istotny wpływ na zdolność pęcznienia, im wyższa tym mniejsza ilość wchłoniętej cieczy, co pokazują analizy z Tabeli 5. Próbki zanurzone w roztworze posiadającym jony Na^+ i Cl^- wchłonęły kilkukrotnie mniej cieczy, niż w wodzie dejonizowanej (nie posiada jonów). Zastosowanie CAN w obu syntezach skutkowało powstaniem produktów, które przyłączają więcej cząsteczek wody w porównaniu z KPS. Powodem tego może być złożona struktura CAN, odpowiednia ilość dostosowana do proporcji reakcji. Możliwe, że KPS usieciował znacznie silniej łańcuchy, co skutkowało zmniejszeniem wolnych przestrzeni w strukturze granulki i w konsekwencji blokadą absorpcji cieczy.

Tabela 5. Zdolność absorpcyjna poszczególnych produktów w wodzie dejonizowanej i roztworze 0,9% NaCl.

Nazwa materiału	Absorpcja w stanie równowagi [$\frac{\text{g}}{\text{g}}$]	
	Woda dejonizowana	0,9% NaCl
SS-g-PAA (CAN)	169,61	18,94
SS-g-PAA (KPS)	19,26	9,47
CS-g-PAA (CAN/U/NaOH)	118,51	14,19
CS-g-PAA (KPS/U/NaOH)	99,33	12,99

Z punktu widzenia przyszłego zastosowania istotną kwestią jest kinetyka pęcznienia superabsorbentów, na którą mają wpływ wielkość granulek, skład materiału, zdolność pęcznienia i powierzchnia właściwa. W początkowym etapie procesu rejestrowano gwałtowny wzrost szybkości pęcznienia, natomiast im dłuższy czas analizy, tym bardziej spłaszczona krzywa, aż do osiągnięcia wartości równowagi ([D2], Rysunek 6, strona 13–14). Badania udowadniają, że mniejsze cząsteczki pochłaniają większe ilości płynów, co tłumaczy stosunek

powierzchni do objętości SAP oraz zwiększenie powierzchni kontaktu poprawi szybkość dyfuzji.

4. Superabsorbenty bazujące na skrobi, kwasie akrylowym, akrylamidzie, poli(alkoholu winylowym), metakrylanie 2-hydroksyetylu i kwasie 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowym

Kolejne trzy syntezy zostały rozszerzone o dodatkowe monomery w postaci metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), kwasu 2-akrylamido-2-metylopropanosulfonowego (AMPS), akrylamidu (AM) oraz poli(alkoholu winylowego) (PVA) [65]. Prowadzono reakcję polimeryzacji szczepionej, a następnie dodano PVA w celu uzyskania produktu z wzajemnie przenikającymi się sieciami polimerowymi (IPN). Ze względu na elastyczną budowę, niskie napięcie międzyfazowe i słabe wiązania wodorowe w PVA dodano go do układu, co doprowadziło do przeplatania się łańcuchów hydrofilowych. Inicjatorem reakcji był KPS, a środkiem sieciującym, tak jak w opisanych wcześniej reakcjach, MBA.

Na podstawie schematu reakcji polimeryzacji zaprezentowanej na Rysunku 2 (str. 6) oraz Rysunku 3, (str. 7) publikacji [D3] można prześledzić mechanizm reakcji szczepienia i/lub sieciowania skrobi i monomerów akrylanowych z wykorzystaniem MBA jako środka sieciującego. Pierwszym etapem reakcji było utworzenie rodnika SO_4^{2-} , który doprowadza do oderwania jonu wodoru z grupy $-\text{OH}$ z pozycji C_2-C_3 skrobi. To prowadzi do powstania w tym miejscu rodnika i przyłączenie odpowiedniego monomeru. Tymczasem następuje kolejny etap polimeryzacji – propagacja. Polimeryzacja szczepiona zakończyła się gdy uzyskano produkt w postaci $\text{SS-g-P}(\text{AA-co-HEMA})$. Natomiast w przypadku dwóch pozostałych procesów następuje dodatkowo sieciowanie fizyczne przez PVA, w wyniku czego powstają $\text{PVA/PS-g-P}(\text{AA-co-AM})$ i $\text{PVA/PS-g-P}(\text{AA-co-AM-co-AMPS})$.

W Tabeli 6 przedstawiono najważniejsze sygnały na widmie IR dla poszczególnych grup funkcyjnych znalezione w widmach omawianych materiałów, które wcześniej zostały zaprezentowane na Rysunku 4 (str. 10) omawianej w tym rozdziale publikacji [D3].

Tabela 6. Opis charakterystycznych pasm FTIR dla poszczególnych produktów syntezy [66].

Częstość drgań [cm^{-1}]	Rodzaj wiązania
Skrobia (PS i SS)	
3300	OH
2900	CH_2
1650	H_2O

1410	CH
1140	C-O-C
1070	C-O-C
1000	C-O-C
930	C-O-C (α 1-4)
760	C-C
570	pierścień glukopiranozowy
SS-g-P(AA-co-HEMA)	
3365	N-H z MBA
1713	COOH z AA i COO z HEMA
1654	C=O z MBA
1633-1635	C=C
1417	C-H ₂
1338	C=C z MBA
815-818	C-H
760	C-H ₂
PVA/PS-g-P(AA-co-AM)	
3309	OH
2927	CH ₂
1683	COOH
1419	COOH
1237	C-O-C
1147	C-O-C
1031	C-O
PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS)	
3541-3221	NH ₂
2932	CH ₂
1652	C=O
1539	NH ₂
1444	NH ₂
1414	CH ₂
1294	SO ₂
1156	SO ₃ H
1031	SO ₂
612	SO ₃ H

Zdjęcia otrzymane ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (Rysunek 5, strona 12, [D3]) pokazują, jak struktury powstałych superabsorbentów znacząco różnią się od surowych substratów. SAP otrzymany drogą polimeryzacji szczepionej SS-g-P(AA-co-HEMA) charakteryzował się najbardziej porowatą strukturą z licznymi kanałami, wgłębieniami, fałdami i wybrzuszeniami, co może przyczynić się do pochłaniania dużych ilości cieczy. PVA/PS-g-P(AA-co-AM) powstały w wyniku IPN, ze względu na swoją elastyczną strukturę znacząco ułatwia absorpcję płynów. Posiadał wiele okrągłych porów oraz kanałów w głąb granulek. Próbką posiadającą najbardziej zwartą, złożoną budowę PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) z wieloma grupami aktywnymi, posiadała w większości pęknięcia liniowe, świadczące o mikro- lub mezoporowatej strukturze.

Zbadano stabilność termiczną dla wszystkich superabsorbentów, ponieważ jest to bardzo istotna kwestia (np. w czasie procesu sterylizacji) planując zastosowanie omawianych materiałów w wyrobach higienicznych. Badania potwierdziły, że kilkukrotne spęcznianie i suszenie danego polimeru nie wpływa znacząco na stabilność termiczną próbek, co wskazuje na możliwość zastosowania tych materiałów w produktach jednorazowych.

Tabela 7. Rozkład poszczególnych składowych superabsorbentów.

Temperatura rozkładu [°C]	Opis składnika rozpadu
SS-g-P(AA-co-HEMA)	
45 – 190	Utrata wody zaadsorbowanej i związanej
200 – 330	Zerwanie wiązania C–O–C i oderwanie pierścienia sacharydowego
335 – 520	Rozerwanie wiązań grup karboksylowych i akrylowych pochodzących od AA i HEMA
PVA/PS-g-P(AA-co-AM)	
141	Utrata wody zaadsorbowanej i związanej
30 – 280	Rozpad i oderwanie od pozostałości cząsteczek skrobi
290 – 500	Degradacja cząsteczki skrobi
> 500	Rozpad przyłączonych syntetycznych polimerów
PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS)	
35 – 180	Rozpad cząsteczki wody
190 – 245	Odwodnienie pierścienia sacharydowego i rozerwanie wiązania C–O–C łańcuchów skrobi
250 – 330	Utlenienie grup winylowych PVA do CO ₂
379	Degradacja gałęzi pochodzących od akrylanów i usunięcie cząsteczki wody z sąsiadujących grup karboksylowych

W pierwszym etapie (Tabela 7) po odparowaniu wody temperatura rozkładu termicznego dla kopolimerów (SS-g-P(AA-co-HEMA) – 290 °C; PVA/PS-g-P(AA-co-AM) – 213 °C; PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) – 136 °C) była niższa niż dla pojedynczych monomerów (SS – 230 °C; PS – 314 °C; AMPS – 194 °C; PVA – 269 °C; AM – 152 °C). Jednak już w momencie 50% degradacji te wartości były dużo wyższe (SS-g-P(AA-co-HEMA) – 387 °C; PVA/PS-g-P(AA-co-AM) – 386 °C; PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) – 378 °C), co może dowodzić, że powstałe materiały usieciowały i wykazują lepsze właściwości termiczne.

Jak już wspomniano wcześniej zdolności absorpcyjne i retencyjne superabsorbentów mają największe znaczenie w omawianych badaniach.

Tabela 8. Zdolność absorpcyjna poszczególnych superabsorbentów w wodzie dejonizowanej, roztworze 1 %, 2 %, 4 %, 8 % NaCl oraz buforach o pH 3,5; 7,5 i 9,5.

Nazwa materiału	Absorpcja w stanie równowagi [$\frac{g}{g}$]							
	H ₂ O	[%] NaCl				pH		
		1	2	4	8	3,5	7,5	9,5
PS	0,25	-	-	-	-	-	-	-
SS	0,90	-	-	-	-	-	-	-
SS-g-P(AA-co-HEMA)	97,36	93,30	90,11	76,07	73,11	48,02	113,61	188,43
PVA/PS-g-P(AA-co-AM)	50,30	47,25	42,48	32,04	17,99	37,15	59,24	117,79
PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS)	69,60	64,96	60,67	56,34	53,17	67,47	74,14	143,00

Badanie właściwości absorpcyjnych samej skrobi natywnej przeprowadzono w celu potwierdzenia danych literaturowych o braku zdolności pochłaniania wody dejonizowanej w temperaturze pokojowej. Porównując wszystkie otrzymane wyniki (Tabela 8) absorpcji wody dejonizowanej, różnych stężeń roztworu NaCl oraz roztworów buforów można wnioskować, że tak jak przypuszczano wcześniej, polimer SS-g-P(AA-co-HEMA) uzyskał najwyższe wyniki. Polimery posiadające dodatkowe łańcuchy sieciowane fizycznie przez PVA mają zbyt ścisłą, upakowaną strukturę, która blokowała napływ cieczy do wnętrza granulek. Można

mniemać, że pomimo wielu wolnych grup funkcyjnych zdolnych do związania cząsteczek rozpuszczalnika wewnątrz struktury, następowała tylko częściowa absorpcja cieczy przez badane próbki. Utrudniona była solwatacja grup jonowych i hydroksylowych przez zwężone kanały i przestrzenie między łańcuchowe. Ma to również wpływ na kinetykę procesu pęcznienia. Próbki z dodatkiem PVA osiągają szybciej poziom nasycenia [65]. Przyczynił się do tego brak swobody konformacyjnej łańcuchów, utrudnione oddziaływanie między grupami jonoforowymi i zbyt ściśle złożona, trójwymiarowa budowa.

W tym przypadku również została potwierdzona teoria, że istotny wpływ na pęcznienie granulek mają siła jonowa, stężenia roztworu soli, pH oraz wartościowość kationów obecnych w układzie. Ilość zaadsorbowanego roztworu soli jest kilkukrotnie mniejsza niż w przypadku wody dejonizowanej, co tłumaczy ograniczona ruchliwość jonów pomiędzy polimerem a fazą wodną. Podobnie jak w przypadku wody dejonizowanej najwyższe wartości osiągnął superabsorbent szczepiony – 93.30 $\left[\frac{g}{g}\right]$. Wzrost stężenia rozpuszczalnika powoduje zmniejszenie ciśnienia osmotycznego, w wyniku czego dodatkowe przeciwjony (Na^+) osłabiają oddziaływanie anion-anion (np. w grupach COO^- , SO_3^-) i zmniejszają zdolności sorpcyjne makrocząsteczki. Układ PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) wykazuje lepsze parametry pęcznienia niż PVA/PS-g-P(AA-co-AM) ze względu na obecność grup sulfonowych ($-SO_3H$). Odnośnie siły jonowej występuje podobna zależność, czyli superabsorbenty wykazują wrażliwość na stężenie roztworu NaCl, ze względu na wpływ siły jonowej na równowagę dysocjacji zarówno zdeprotonowanych grup $-COOH$, jak i protonowanych $-NH_2$. Akrylany posiadają w swojej budowie wiele grup jonogennych i dlatego liczne grupy karboksylowe przy niskim pH są zasocjowane, a ich stopień dysocjacji wzrasta wraz z pH. Zdysocjowane grupy jonoforów przyciągają więcej wody, tworząc sfery solwatacyjne, stabilizując ładunek jonów. W środowisku kwasowym przyrost masy zaadsorbowanego buforu był wolniejszy, w porównaniu do tego jaki nastąpił w środowisku alkalicznym. W sytuacji gdy pK_a określonej grupy jonowej jest wyższe niż pH rozpuszczalnika, następuje zasocjowanie danej grupy i nie ma istotnego znaczenia w procesie pęcznienia. Przy pH 3,5 największy przyrost odnotowano dla PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS), ponieważ wystąpiło rozszerzenie przestrzeni między łańcuchowych na skutek oddziaływań anionowo-anionowych i zwiększenie stopnia jonizacji występujących grup karboksylowych i sulfonowych. Dodatkowo środowisko kwaśne powoduje usztywnienie łańcuchów polimerowych, a w efekcie protonowanie anionów SO_3H i $-COOH$ oraz tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy tlenem grupy $COOH$, a grupą amidową ugrupowań akryloamidowych, co powoduje kurczenie się SAP. Wzrasta hydrofilowość

superabsorbentów, dzięki większej ilości anionów, a to usprawnia dyfuzję roztworu do wnętrza makrocząsteczki.

5. Superabsorbenty bazujące na karboksymetyloskrobi i chitozanie

Skrobia jest biodegradowalnym, odnawialnym i tanim surowcem, dlatego znalazła zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu (papierniczy, spożywczy, medyczny, tekstylny). Jednak dużym problemem okazują się słaba rozpuszczalność i właściwości mechaniczne, dlatego szuka się nowych metod modyfikacji, które poprawią wydajność natywnej skrobi.

Karboksymetyloskrobia (CMS) jest rodzajem rozpuszczalnej w wodzie anionowej skrobi eteryfikowanej i można ją otrzymać w reakcji eteryfikacji skrobi kwasem chlorooctowym w warunkach alkalicznych [67]. Wprowadzona grupa karboksylowa może zapewnić skrobi dobrą rozpuszczalność w wodzie oraz poprawić właściwości mechaniczne. Można to osiągnąć zwiększając hydrofilowość cząsteczek polisacharydu i zmniejszając regularność struktury.

Ostatnio coraz większą uwagę zwraca się na inne naturalne biopolimery, jednym z nich jest chitozan (Ch). Podobnie jak skrobia, jest polisacharydem, który charakteryzuje się nietoksycznością, biodegradowalnością, biokompatybilnością i błonotwórczością. Pozyskiwany głównie z egzoszkieletu skorupiaków, jest jednym z najobficiej występujących polisacharydów. Ch ma naturalne właściwości bioaktywne (przeciwdrobnoustrojowe i przeciwutleniające), które ze względu na specyfikę zastosowania w przyszłości (wyroby higieniczne) są cechami bardzo istotnymi [68,69].

Na podstawie przeprowadzonych badań opublikowanych w artykule [67] można spekulować, że istnieje bardzo duży potencjał w połączeniu karboksymetyloskrobi z chitozaniem. Otrzymanie polimeru biodegradowalnego, który byłby znakomitą alternatywą dla już istniejących syntetycznych superabsorbentów.

Związek 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd, czyli wanilina (Van), jest głównym składnikiem ekstraktu z ziaren wanilii, szeroko stosowanym jako środek aromatyzujący w napojach, żywności i środkach farmaceutycznych oraz powszechnie uznawana za bezpieczną (GRAS). Ostatnio pojawiła się jako obiecujący naturalny, nietoksyczny środek sieciujący chitozan. Grupa aldehydowa waniliny i grupy aminowe cząsteczek chitozanu tworzą zasady Schiffa oraz mogą powodować powstawanie wiązania iminowego $-N=CH-$, a luźny koniec reszty waniliny ma grupę hydroksylową służącą jako donator lub akceptor wiązania wodorowego [70,71].

Tabela 9. Opis drgań dla określonych długości fal.

Częstość drgań [cm^{-1}]	Rodzaj wiązań/drgań
CMS	
3000 - 3500	rozciągające NH; OH; NH_2
2927	rozciągające CH
1589	symetryczne COOH
1411	asymetryczne COOH
Ch	
3000 - 3500	OH
2926	rozciągające CH
2873	rozciągające CH
1665	rozciągające C=O/drgania amidowe I grupy N-C=O
1638	rozciągające C=O/drgania amidowe I grupy N-C=O
1588	asymetryczne NH_2
1062	rozciągające C-O (sacharydy)
1022	rozciągające C-O (sacharydy)

Chcąc określić mechanizmy reakcji oraz produkty syntezy zbadano je za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Grupy aminowe występujące w chitozanie uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych lub zasad Lewisa, kontrolując stosunek pH do rozpuszczalności polimeru i oddziaływań z grupami karbonyłowymi. Używając wody dejonizowanej jako rozpuszczalnika CMS i Ch maleje prawdopodobieństwo powstania wiązań pomiędzy grupą aminową i karbonylową. Jednak następuje sieciowanie fizyczne – wzajemne przenikanie się sieci polimerowych tworząc trójwymiarową strukturę cząsteczki. Tabela 9 przedstawia długości fal dla karboksymetyloskrobi i chitozanu oraz przypisane im charakterystyczne grupy funkcyjne, jak i drgania, które wcześniej były przedstawione na Rysunku 1 i 3 (str. 4 i 6) w publikacji [D5]. Poprzez odpowiednią procedurę sprawdzono teoretyczną możliwość tworzenia się wiązań między $-\text{NH}_2$ i $-\text{C}=\text{O}$, która wykazała duże podobieństwo do widma wykonanego metodą FTIR. Zidentyfikowane pasma przy długości fali 1555 cm^{-1} i nowe przy 1321 cm^{-1} odpowiadają drganiom grupy amidowej. Wprowadzenie związku o małej masie cząsteczkowej w postaci waniliny gwarantowało przeniknięcie tych łańcuchów w głąb ściśle upakowanej struktury polimerowej i reakcję z grupami hydroksylowymi i/lub aminowymi. W naszych badaniach wykryto rzadko spotykane dla polisacharydów zależności tzn. utworzenie mostków acetalowych, co zidentyfikowano dzięki znacznemu wzrostowi pasma przy długości fali około 1005 cm^{-1} . Rozpatrywano zależność ilości dodanego środka sieciującego na strukturę

powstałego materiału za pomocą analizy korelacji. Odnotowano największą współzależność dla pasm 1064 i 1005 cm^{-1} odpowiadające grupom wiązań C–O–C oraz 3011 cm^{-1} przypisane do drgań rozciągających C–H pierścienia benzenowego pochodzącego od waniliny. Sieciowane acetalowe wzrasta do maksimum i dodanie kolejnych porcji Van nie ma istotnego wpływu na powstały hydrożel. Wanilina tworzy również wiązania amidowe z grupami aminowymi pochodzącymi z chitozanu, o czym świadczy korelacja między zawartością waniliny, a pasmami amidowymi przy 1375 cm^{-1} (tzw. pasmo amidowe III). Dzięki użyciu Van (w różnych ilościach 0 g; 0,04 g; 0,06 g; 0,08 g; 0,10 g) i jej rozporowemu oraz plastyfikującemu działaniu udało się uzyskać budowę, która zwiększa pojemność superchłonnego polimeru. Dominujące wiązania wodorowe w odpowiednich warunkach mogą gwarantować stabilną strukturę hydrożelu.

Analiza termiczna służyła sprawdzeniu parametrów rozkładu surowców (CMS, Ch) oraz ich produktów syntezy (CMS(1)/Ch(1); CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,04; CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,06; CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,08; CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,10), co może w przyszłości wyznaczyć zastosowanie uzyskanych polimerów. Krzywe TGA/DTG surowców i otrzymanych polimerów są dość podobne. Główne etapy rozkładu zachodziły w podobnych zakresach temperatur, co wskazuje, że sieciowanie waniliną nie wpływa znacząco na właściwości termiczne tych biodegradowalnych materiałów. SAP bazujące na karboksymetyloskrobi i chitozanie z dodatkiem różnych ilości waniliny osiągnęły wyższe temperatury rozkładu (około 288°C) niż sam Ch i CMS rozkładające się w kilku etapach. Najbardziej stabilnym termicznie okazał się polimer bez dodatku waniliny - CMS(1)/Ch(1).

Porównując zdjęcia skaningowej mikroskopii elektronowej natywnych substratów z produktami syntezy zaprezentowanymi na Rysunku 5 (str. 9) w publikacji [D5] zaobserwowano znaczące zmiany w morfologii materiałów. Z gładkich na powierzchni surowców powstały trójwymiarowe struktury (z dodatkiem waniliny) z licznymi pęknięciami, kanałami, porami, dziurami, które powinny determinować dobre wchłanianie i zatrzymywanie cieczy wewnątrz cząsteczek. Próbka bez dodatku waniliny charakteryzowała się zmianami płytko na powierzchni, zaobserwowano gładkie, niewielkie wgłębienia, z nielicznymi pasmami pofałdowań.

Tabela 10. Zdolność pęcznienia superchłonnych polimerów w wodzie w temperaturze pokojowej i 38°C po suszeniu różnymi metodami.

Nazwa polimeru	Suszone w -20°C i próżni 10 ⁻⁶ Tr	Suszone w -200°C i próżni 10 ⁻⁶ Tr	Suszone w liofilizatorze próżniowym	Suszone w suszarce próżniowej w temp. 50°C	
	Q _{eq} [$\frac{g}{g}$]				Q _{eq} 38°C [$\frac{g}{g}$]
CMS(1)/Ch(1)	33	159	100	60	76
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,04	122	214	251	158	184
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,06	73	213	236	155	175
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,08	117	210	205	146	173
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,10	68	208	196	136	171

Aby zbadać i porównać właściwości absorpcyjne zsyntezowanych materiałów składających się z karboksymetyloskrobi, chitozanu i waniliny suszono próbki różnymi metodami. Badanie pęcznienia zostało wykonane w wodzie dejonizowanej w temperaturze pokojowej i 38°C, aby sprawdzić oddziaływanie zmiany temperatury na zdolność pochłaniania cieczy. Zastosowano różne ilości Van, aby wyznaczyć wpływ stopnia usieciowania na pęcznienie powstałych superabsorbentów. Najwięcej wody dejonizowanej zaabsorbowały próbki suszone w liofilizatorze próżniowym (Tabela 10). Metoda ta umożliwia zwiększenie dostępności przestrzeni dla cząstek rozpuszczalnika poprzez utworzenie pustych stref we wcześniej utworzonych porach i szczelinach. W momencie zamrażania rozpuszczalnika, czyli wody dejonizowanej, następuje zwiększenie objętości kryształków lodu, jak również powierzchni styku pomiędzy warstwą polimeru a rozpuszczalnikiem. Głębokie zamrożenie polimeru tuż po syntezie powoduje powstawanie w sieci polimerowej mikrokryształów lodu [D4]. Gdy lód jest odparowywany przez sublimację w próżni, materiał zachowuje wnęki (makropory) utworzone przez kryształki lodu i dzięki temu jest zdolny do pochłaniania większej ilości cieczy. Natomiast woda obecna w matrycy polimerowej odparowuje w stanie ciekłym, stopniowo zmniejsza objętość skupisk cieczy, a wypełnione nią wnęki w sposób ciągły zanikają [72]. W wyniku czego powstała gąbczasta struktura, o dużo większych rozmiarach niż te uzyskane innymi metodami suszenia. Dzięki czemu zwiększyła się dostępność sieci polimerowych dla cieczy będącej w otoczeniu próbki. Następowala większa interakcja łańcuchów wewnątrz granulki z płynem, ponieważ rosnące kryształy lodu rozszerzyły kanały i

pory. Fakt ten mógł prowadzić do fizycznego łączenia się struktur polimerowych wewnątrz cząsteczki, które mogą być trudne do rozerwania przez późniejszą sorpcję wody [D4].

Otrzymane wyniki pęcznienia próbek w stanie równowagi potwierdzają dobrze znaną zależność, że równowagowa zawartość cieczy oraz stopień pęcznienia polimerów zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości środka sieciującego, ponieważ gęstość usieciowania łańcuchów polimeru wzrasta. Zmniejsza się przestrzeń pomiędzy łańcuchami zwięzając kanały i przestrzenie, co skutkuje zmniejszoną ilością zaadsorbowanej cieczy. Należy również zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia waniliny, w wyniku reakcji sieciowania zużyto więcej grup hydroksylowych, karbonylowych, karboksylowych i aminowych w chitozanie. Grupy hydroksylowe reagują z aldehydami, tworząc acetal, a grupy aminowe tworzą zasadę Schiffa. Omawiany system jest mniej zdolny do tworzenia wielokrotnych wiązań wodorowych, przez co zdolność pęcznienia jest zmniejszona z powodu powstałych wiązań międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych. Wyniki przeprowadzone w temperaturze 38°C miały symulować temperaturę ludzkiego ciała. Hydrożele są wrażliwe na temperaturę, gdy mają odpowiednią równowagę hydrofobowo-hydrofilową. Polimery charakteryzujące się zdolnością do asocjacji/dysocjacji wiązania wodorowego pomiędzy grupami polarnymi są termoczule. W dużej mierze właściwości te zależą od liczby grup hydrofobowych w łańcuchach bocznych materiałów. Podobnie jak w temperaturze pokojowej, w tym przypadku również najniższe wyniki uzyskano dla próbki bez środka sieciującego i wraz ze zmniejszającą się ilością Van rosła ilość pochłoniętej wody. Istotna w przypadku produktów higienicznych jest szybkość wchłaniania cieczy. Badania pokazują, że wzrost temperatury determinuje zwiększenie prędkości absorpcji (CMS(1)/Ch(1)/Van(0,04) – 1216 s była najszybsza, a CMS(1)/Ch(1)/Van (0,10) – 1351 s była najwolniejsza). Elastyczne łańcuchy polimerowe i wzrost temperatury spowodował przerwanie oddziaływań wtórnych, tworząc więcej miejsca na wodę w matrycy żelowej. Wyniki otrzymane w podwyższonej temperaturze są wyższe, porównując wartości uzyskane tą samą metodą suszenia próbek, niż te uzyskane w temperaturze pokojowej. Ciśnienie osmotyczne wewnątrz polimeru musi zostać przewyższone przez dany rozpuszczalnik, żeby rozpocząć wzrost i absorpcję rozpuszczalnika przez daną molekułę. Najtrudniej jest na początku procesu, gdy próbka jest ściśle usieciowana, twarda, nieelastyczna. Dopiero z czasem, pod wpływem działania cieczy, łańcuchy polimerowe pęcznią, rozwierają się i zwiększają swoją objętość. Struktura staje się elastyczna i gąbczasta, co umożliwia penetrację płynów aż do osiągnięcia stanu równowagi. Próbka z najmniejszą ilością Van (0,04) zaabsorbowała najwięcej wody, natomiast najszybciej pochłonięła ciec

CMS(1)/Ch(1) z sugerowaną najluźniej wzajemnie przenikającą się strukturą sieci polimerowych, co przyspieszyło i ułatwiło penetrację płynu.

Dążono do otrzymania materiałów, które będą charakteryzowały się zdecydowanie najlepszą zdolnością absorpcyjną w 0,9 % roztworze chlorku sodu, ponieważ to on najlepiej symuluje płyny fizjologiczne człowieka. Podobnie, jak w poprzednich badaniach, w tym przypadku również wartości pochłoniętej cieczy są kilkukrotnie niższe niż te otrzymane w wodzie dejonizowanej (Tabela 10 i 11). Powodem takiej sytuacji jest wprowadzenie do układu dodatkowych jonów w postaci kationów, które negatywnie wpływają na oddziaływania elektrostatyczne anionowo-anionowe. W wyniku czego następuje zmniejszenie interakcji między molekułami naładowanymi ujemnie i powstanie różnicy ciśnienia osmotycznego pomiędzy siecią hydrożelu, a środowiskiem procesu. Dochodzi do efektu ekranowania ładunku [D5]. Wszystkie próbki uzyskały znacznie niższe wyniki przepuszczalności cieczy, co może wynikać ze zdolności do kompleksowania grup karboksylowych i hydroksylowych. Powstałe kompleksy wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe zwiększają objętość i rozpiętość łańcuchów polimerowych, co może utrudniać penetrację płynu.

Tabela 11. Zdolność pęcznienia superchłonnych polimerów w roztworach NaCl po suszeniu różnymi metodami.

Nazwa polimeru	$Q_{eq} \left[\frac{g}{g} \right]$						
	Suszone w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C			Suszone w -200°C i próżni 10 ⁻⁶ Tr	Suszone w liofilizatorze próżniowym	Suszone w -20°C i próżni 10 ⁻⁶ Tr	
Stężenie NaCl [%]	0,1	0,3	0,6	0,9			
CMS(1)/Ch(1)	44	15	25	16	19	29	25
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,04	70	39	38	27	35	46	35
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,06	62	37	35	25	33	43	34
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,08	59	37	34	24	30	41	30
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,10	54	27	28	22	27	40	29

Najwyższe wyniki pęcznienia uzyskano dla próbki z najmniejszą ilością środka sieciującego CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,04, czyli posiadającej najwięcej wolnych przestrzeni i porów. Analizując wyniki otrzymane dla próbek badanych w roztworach o różnym stężeniu

NaCl można zaobserwować (Tabela 11), że wraz ze zmniejszającą się ilością jonów Na^+ i Cl^- w środowisku badanym, rośnie wartość pochłoniętej i zatrzymanej cieczy. Porównując wyniki uzyskane dla 0,9% roztworu NaCl okazuje się, że metoda suszenia w liofilizatorze próżniowym jest najkorzystniejszą. Wszystkie próbki suszone tym sposobem uzyskały najwyższe wartości pęcznienia. Mimo, tego samego składu surowcowego i procesu syntezy poprzez różny tryb suszenia można uzyskać materiały o różnej strukturze i uformowaniu. W przypadku głębokiego zamrożenia próbek, a następnie w procesie sublimacji, czyli powolnego przejścia wody w stan gazowy uzyskuje się próbki zdolne do pochłaniania nawet dwukrotnie więcej cieczy niż superabsorbent suszony w suszarce próżniowej. Chcąc zastosować omawianą metodę suszenia oraz uzyskane polimery biodegradowalne w przemyśle, trzeba się liczyć z dużo wyższymi kosztami procesu technologicznego i wydłużonym czasem suszenia [73].

Poprzez odpowiednie zmieszanie roztworów 0,1 M NaOH i 0,1 M HCl przygotowano mieszaniny, w których przeprowadzono badanie pęcznienia, uwzględniając zależność „anionowych” hydrożeli od ilości dodanych kationów do medium pęczniejącego. Najwyższe wartości pęcznienia osiąga się dla materiałów hydrożelowych w zakresie pH od 4,30 do 9,70 (Rysunek 10, strona 14, [D5]). Produkt CMS(1)/Ch(1)/Van(0,04) zaabsorbował najwięcej cieczy w roztworze przy pH 7,0 (Tabela 12). Środowisko badania ma bardzo istotny wpływ na właściwości absorpcyjne superchłonnych polimerów. Głównie ze względu na określone interakcje, jakie zachodzą pomiędzy grupami funkcyjnymi występującymi w budowie materiału, a jonami znajdującymi się w roztworze.

Tabela 12. Zdolność pęcznienia superabsorbentów w roztworach o różnym pH.

Nazwa polimeru	Suszone w suszarce próżniowej w temp. 50°C					
	$Q_{eq} [\frac{g}{g}]$					
pH	1,48	3,0	4,3	7,0	9,7	12,4
CMS(1)/Ch(1)	13	19	35	44	39	25
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,04	26	31	49	52	51	33
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,06	21	30	45	48	48	29
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,08	18	29	43	49	47	30
CMS(1)/Ch(1)/Van(1) 0,10	18	28	39	47	43	28

W środowisku kwasowym grupy NH_2 pochodzące od chitozanu ulegały protonowaniu, co powodowało odpychanie łańcuchów polimeru. Zjawisko to nie zdominowało jednak całego procesu, ponieważ to grupy anionowe (np. $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) pochodzące od Van i CMS mogą

dominować w środowisku, o czym świadczą uzyskane wyniki pęcznienia. W pH 7,0 grupy aminowe, karboksylowe i hydroksylowe mogły ulegać jonizacji (Tabela 12). W środowisku alkalicznym następowało połączenie, za pomocą wiązań wodorowych, grup aminowych z hydroksylowymi, co mogło przyczynić się do obniżenia zdolności absorpcyjnych. Najszybciej punkt równowagi absorpcji osiągnęła próbka CMS(1)/Ch(1)/Van(0,04), natomiast najdłużej trwało to w przypadku polimeru CMS(1)/Ch(1).

Wykonano badania dehydratacji hydrożelów w temperaturze 50°C, które ukazały zależność względem środka sieciującego. Zdolność odwadniania próbek maleje wraz ze wzrostem ilości waniliny, natomiast wydłuża się czas usuwania wody, co zostało zobrazowane w publikacji [D5] na Rysunku 11 (str. 15). Może być to związane z mocnej usieciowaną strukturą hydrożeli zawierających większe ilości Van. Co powoduje, że jest dostępna mniejsza ilość wolnej przestrzeni do przenoszenia cząsteczek wody dejonizowanej na zewnątrz próbki. Oznacza to, że transport płynu podczas procesu odwadniania jest ograniczony w polimerach z dodatkiem środka sieciującego. Ponadto dodatek Van może prowadzić do powstania większej ilości krętych kanałów, które mogą działać jako fizyczna bariera przed odparowaniem cieczy oraz dalszym przepływem. Dlatego, można wnioskować, że im struktura mniej skomplikowana, czyli posiadająca najmniejszą ilość różnych monomerów oraz bez dodatku środka sieciującego i luźniej upakowana (CMS(1)/Ch(1)), tym proces przebiega szybciej. Wzrost temperatury przyspiesza dehydratację, ze względu na wzrost współczynnika dyfuzji cieczy oraz łatwiejszą relaksację łańcuchów.

Dążono do otrzymania takich materiałów i wyrobów finalnych, które mogłyby zostać umieszczone przez konsumentów we własnych kompostownikach lub kompostowane przemysłowo, co stanowiłoby znakomitą wartość dodaną. Dodatkowo wpisywałyby się w obecne wymagania społeczne i ekologiczne i przyczyniłoby się do zmniejszenia ilości odpadów. W środowisku kompostowym (podwyższona temperatura, wysoka wilgotność, obecność drobnoustrojów) występują dogodne warunki do wystąpienia dwóch mechanizmów degradacji materiałów polimerowych tj. degradacji hydrolitycznej (proces chemiczny powodujący rozerwanie wiązań chemicznych w cząsteczce polimeru) i degradacji enzymatycznej (działanie mikroorganizmów). W praktyce rozkład polimerów w warunkach kompostowania jest złożony, co uniemożliwia zidentyfikowanie tylko jednego mechanizmu odpowiedzialnego za ten proces. Degradacja prowadzi do zmniejszenia masy cząsteczkowej wszystkich wysokocząsteczkowych składników materiału polimerowego. Badania te zostały wykonane, aby sprawdzić, czy otrzymane polimery ulegają rozkładowi w minimum 60% w okresie nie dłuższym niż 6 miesięcy. Proces kompostowania powstałych superabsorbentów

proawdzono przez 12 tygodni. Spodziewano się, że w początkowej fazie nastąpi zwiększona absorpcja wilgoci z otoczenia, nastąpiło to w 2 i 3 tygodniu badania. W końcowym etapie zaobserwowano sproszkowane pozostałości surowej próbki chitozanu w ilości 0,089 g. Kompostowalność materiałów hydrożelowych nastąpiła w około 90% i próbki zgodnie z normą PN-EN 14995, PN-EN 13432 zdegradowały na fragmenty mniejsze niż 2 mm w czasie krótszym niż 12 tygodni. Otrzymane materiały spełniają większość wymagań odnośnie kompostowalności i biodegradowalności. Podczas hydrolizy cząsteczki wody reagują z grupami funkcyjnymi np. amidowymi i powodują rozerwanie łańcuchów polimerowych. Z kolei stopniowe rozrywanie łańcucha powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych poprzez zmniejszenie liczby elastycznych łańcuchów w sieci polimerowej. Rozerwanie łańcucha prowadzi do powstania krótkich łańcuchów oderwanych od głównej sieci polimerowej, które są uwalniane przez dyfuzję, prowadząc do utraty masy polimeru. Zarówno redukcja modułu, jak i utrata masy mają bezpośredni wpływ na właściwości absorpcyjne polimeru. Pęcznienie próbek doprowadziło do pęknięcia węzłów sieci i mostków łączących strukturalne łańcuchy węglowodorowe materiału polimerowego, a to spowodowało destabilizację trwałych wiązań kowalencyjnych.

Badanie procesu starzenia ozonem pozwoliło na wyznaczenie indeksu karbonylowego (CI), który jest miarą liczby grup karbonylowych w badanych próbkach powstałych podczas kompostowania. CI pozwala wyjaśnić mechanizm biodegradacji, w którym początkowo następuje utlenianie łańcucha polimeru w wyniku czego powstają grupy karbonylowe, które ulegają oksydacji i degradacji, powodując tworzenie dwutlenku węgla i wody. Omawiany parametr obliczono zgodnie z równaniem:

$$CI = \frac{I_{C=O}}{I_{C-H}} \quad (1)$$

Gdzie:

$I_{C=O}$ – intensywność piku odpowiadającego grupom karbonylowym C = O,

I_{C-H} – intensywność piku odpowiadającego alifatycznym łańcuchom węglowym.

Z badań wynika, że w tym przypadku wskaźnik CI wzrasta w szeregu następująco: CMS > Ch > CMS(1)/Ch(1) > CMS(1)/Ch(1)/Van(0,04) > CMS(1)/Ch(1)/Van(0,08). Wyniki te pokrywają się ze zwiększoną polarnością układów, co prowadzi do zwiększenia prędkości degradacji w środowisku hydrofilowym. Polimery CMS, Ch i CMS(1)/Ch(1) mają większe przestrzenie między łańcuchowe niż superabsorbenty usieciowane waniliną, dzięki czemu proces degradacji i fragmentacji jest dużo szybszy w porównaniu z materiałami związanymi środkiem sieciującym. Powstałe w trakcie procesu wolne rodniki, takie jak $\cdot C=C$, $\cdot H$, $\cdot O^{2-}$ prowadzą do

pogorszenia właściwości mechanicznych, zmniejszenia gęstości sieci, a tym samym do szybszej dyspersji i rozpadu, a w konsekwencji zaniku materiału w środowisku naturalnym.

Przeprowadzono badania biologiczne bazując na nasionach siewnych, które są zaakceptowane przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD). Nasiona umieszczono w doniczkach z odpowiednio przygotowaną glebą i do każdej z osobna dodawano kolejno chitozan, CMS, CMS(1)/Ch(1), CMS(1)/Ch(1)/Van(0,04) oraz CMS(1)/Ch(1)/Van(0,08), a materiałem odniesienia była próbka ziemi bez zawartości polimeru. Eksperyment pokazał, że na początku procesu ziarna wprowadzone do podłoża z CMS(1)/Ch(1)/Van(0,04) rosły najwolniej, jednak mogło to być spowodowane jakością nasion. Wraz z czasem badania wzrost roślin postępował i w drugim tygodniu największe długości zielonych liści odnotowano dla próbki z CMS(1)/Ch(1)/Van(0,08), a w trzecim i czwartym dla CMS(1)/Ch(1), CMS(1)/Ch(1)/Van(0,08). Natomiast już pod koniec czasu trwania analizy największe przyrosty łodygi osiągnęły próbki zawierające w swoim składzie chitozan i CMS(1)/Ch(1)/Van(0,08). Rysunki S47 i S48 zamieszczone w Materiałach Uzupełniających artykułu [D5] przedstawiają szczegółowo jak wzrastały rośliny przez cały okres badania. Przeprowadzono również analizę elementarną dla próbek reprezentacyjnych w postaci CMS i CMS(1)/Ch(1)/Van(0,04), aby określić wpływ dodanych polimerów na toksyczność podłoża badanego. Badania pokazały (Materiały uzupełniające publikacji [D5], Rysunek S49), że takie składniki jak metale ciężkie w niewielkim procencie będą przenosiły się do gleby. Występowały również pierwiastki, których otrzymane wyniki znajdowały się poza zakresem oznaczeń analizy pierwiastkowej próbek gleby po umieszczeniu ziaren w doniczkach. Następnie zbadano części naziemne tzw. słomy dla wybranych próbek. Analiza przeprowadzona na próbkach słomy wykazała, że pierwiastek Cu był poza zakresem. Nieco więcej Zn i Mn było w próbce CMS(1)/Ch(1)/Van(0,04) w porównaniu z układem odniesienia.

Wnioski

Niniejsza rozprawa doktorska jest efektem realizowanego doktoratu wdrożeniowego, w ramach którego wykonywany był projekt pod tytułem *Opracowanie i wdrożenie do produkcji biodegradowalnych układów polimerowych o właściwościach chłonnych i rozprowadzających ciecz*. Koncepcja pracy odpowiada na wymagania rynkowe i jednocześnie potrzeby firmy Plastica Sp. z o.o., która wchodzi w skład Grupy Toruńskich Zakładów Materiałów Opatrunkowych posiadającej ponad 70-cio letnie doświadczenie w produkcji wyrobów medycznych, higienicznych i kosmetycznych.

Plastica Sp. z o.o. jest najnowocześniejszym producentem wyrobów chłonnych dla dzieci pod marką Happy i wyrobów dla osób cierpiących na problemy z inkontynencją pod marką Seni. To, w tym miejscu powstają najbardziej zaawansowane technologicznie wyroby, które docierają do coraz większego grona klientów i konsumentów na całym świecie. Firma od wielu lat prowadzi własną działalność naukową, wykonując badania nad całkowicie innowacyjnymi rozwiązaniami w przemyśle wyrobów higienicznych i medycznych. Plastica Sp. z o. o. jest także bardzo aktywna w obszarze badań i rozwoju innowacyjnych rozwiązań w obszarze produkcji pieluch dla dzieci i dorosłych.

Zadania, jakie zostały postawione mają charakter innowacyjny, nie naruszający własności intelektualnych osób trzecich i stanowią kompleksowy proces eksperymentalny. Dotyczą one badania i opracowania technologii otrzymania nowego materiału chłonnego, który będzie wykazywał właściwości absorpcyjne, składał się z nowoczesnych, biodegradowalnych surowców. Mając na uwadze, iż polimer uważa się za biodegradowalny, kiedy w całości ulegnie rozkładowi przez bakterie w glebie lub w wodzie przez okres 6 miesięcy. Dlatego należało znaleźć optymalne materiały, które będą spełniały przyjęte założenia oraz mogły zostać użyteczne w technologii produkcji wkładów chłonnych stosowanych w wyrobach higienicznych.

Zaplanowano opracowanie biodegradowalnego kompozytu, który będzie spełniał niezbędne wymagania prawne, w tym wytyczne rozporządzenia REACH pod kątem bezpieczeństwa zastosowania w wyrobach chłonnych oraz odpowiednich norm dotyczących tego typu materiałów.

W ramach projektu przeprowadzone zostały analizy i badania właściwości materiałów, które mają zostać wykorzystane jako zaawansowane struktury rozpraszające ciecz.

Struktura projektu została tak zaplanowana, aby każde z zadań było możliwe do zrealizowania w placówce naukowej, bądź miejscu pracy, co gwarantowało odpowiednie ukierunkowanie metodologii. Doprecyzowano badania tak, aby rezultaty wykonywanych prac badawczych wdrożyć w przyszłości we wspomnianej wcześniej firmie produkcyjnej.

- Przeprowadzone badania pozwoliły osiągnąć zamierzone cele w zakresie syntezy i badania nowych materiałów do zastosowań w wyrobach higienicznych.
- Otrzymane polimery zostały scharakteryzowane głównie za pomocą następujących metod badawczych FTIR, SEM i TA.
- Udało się w wyniku polimeryzacji szczepionej uzyskać polimery bazujące na skrobi i kwasie akrylowym ((SS-g-PAA(12/CAN); SS(12)-g-PAA (CAN); SS-g-PAA (CAN); SS-g-PAA (KPS); CS-g-PAA (CAN/U/NaOH); CS-g-PAA (KPS/U/NaOH)).

- W kolejnych badaniach otrzymano SS-g-P(AA-co-HEMA) na drodze polimeryzacji szczepionej, który pochłaniał największe ilości wody dejonizowanej oraz wykazywał najbardziej urozmaiconą morfologię.
- PVA/PS-g-P(AA-co-AM) i PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) wytworzono metodą polimeryzacji w roztworze, gdzie poprzez dodatek PVA powstał produkt z wzajemnym przenikaniem się sieci polimerowych (IPN).
- Za pośrednictwem sieciowania fizycznego uzyskano hydrożel CMS(1)/Ch(1)/Van(1) pochodzenia naturalnego.
- Na zdolności absorpcyjne wszystkich otrzymanych polimerów istotny wpływ miały siła jonowa, stężenia roztworu soli, pH oraz wartościowości kationów obecnych w roztworze badanym (Na^+).
- W zależności od zastosowanego środka sieciującego (azotan amonu i ceru (IV) lub nadsiarczan potasu) wyznaczono mechanizm polimeryzacji tych samych substratów (kwas akrylowy i skrobia), w wyniku której powstają polimery o różnej strukturze chemicznej.
- Wartościowość kationów obecnych w pochłanianym roztworze ma istotny wpływ na zdolność pęcznienia otrzymanych materiałów. W testowanych próbkach wraz ze wzrostem ilości kationów obecnych w roztworze badanym (wraz ze wzrostem stężenia), wartość pochłoniętej cieczy malała.
- Środowisko badania ma bardzo istotny wpływ na właściwości absorpcyjne superchłonnych polimerów.
- PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) charakteryzuje się najwyższą absorpcją w stanie równowagi w środowisku kwasowym.
- Z punktu widzenia przyszłego zastosowania w wyrobach higienicznych istotną kwestią jest kinetyka pęcznienia superabsorbentów, na którą mają wpływ wielkość granulek, skład materiału, zdolność pęcznienia i powierzchnia właściwa.
- Najwięcej wody dejonizowanej zaabsorbowały próbki suszone w liofilizatorze próżniowym.
- Równowagowa zawartość cieczy oraz stopień pęcznienia polimerów zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości środka sieciującego, ponieważ gęstość usieciowania łańcuchów polimeru wzrasta.
- Wzrost temperatury cieczy pochłanianej determinuje zwiększenie ilości zaadsorbowanego płynu oraz prędkości absorpcji.

- Zdolność odwadniania próbek maleje wraz ze wzrostem ilości środka sieciującego, natomiast wydłuża się czas usuwania wody dejonizowanej.
- Wzrost temperatury przyspiesza dehydratację, ze względu na wzrost współczynnika dyfuzji cieczy oraz łatwiejszą relaksację łańcuchów.
- Kompostowalność materiałów hydrożelowych nastąpiła w około 90% i próbki zgodnie z normą PN-EN 14995, PN-EN 13432 zdegradowały na fragmenty mniejsze niż 2 mm w czasie krótszym niż 12 tygodni.
- Otrzymane materiały spełniają większość wymagań odnośnie kompostowalności i biodegradowalności.

Udało się osiągnąć założone dążenia prac badawczo-rozwojowych, jednak nie gwarantuje to sukcesu rynkowego. Konieczne są dalsze prace wdrożeniowe na hali produkcyjnej w firmie Plastica Sp. z o.o., które być może doprowadzą do uruchomienia produkcji i sprzedaży docelowych wyrobów higienicznych.

Bibliografia

1. Perea-Moreno, M.A.; Samerón-Manzano, E.; Perea-Moreno, A.J. Biomass as renewable energy: Worldwide research trends. *Sustainability (Switzerland)* **2019**, *11*, doi:10.3390/su11030863.
2. Angle, A.; Brackley, A.; Lee, M.; Nelson, J.; Street, L. *What's Next for Sustainable Business? 2022 Trends Report*; 2022;
3. Kaza S., Yao L., Bhada-Tata P., V.W.F. *What a Waste 2.0*; Washington, 2016;
4. Delivering the European Green Deal Available online: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_en (accessed on May 10, 2022).
5. Wiesemann, F.; Adam, R. *Absorbent products for personal health care and hygiene*; Woodhead Publishing Limited, 2011; ISBN 9780857093691.
6. Czarnecka, E.; Nowaczyk, J. Semi-Natural Superabsorbents Based on Starch-g-poly(acrylic acid): Modification, Synthesis and Application. *Polymers* **2020**, *12*, 1794, doi:10.3390/polym12081794.
7. Andrzejewska, E.; Nowaczyk, J. Biodegradowalne Układy Polimerowe. In *Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk. Tom 1*; Szłyk, E., Grabska-

- Zielińska, S., Kmieciak, A., Filipiak-Szok, A., Eds.; Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika: Toruń, 2020; pp. 11–24 ISBN 978-83-231-4362-8.
8. Karpisz Andrew The Effects of Disposable Diapers on the Environment and Human Health Available online: <https://www.unsustainablemagazine.com/the-effects-of-disposable-diapers-on-the-environment-and-human-health/> (accessed on May 10, 2022).
 9. Weisbrod, A. V.; Hoof, G. Van LCA-measured environmental improvements in Pampers® diapers. *International Journal of Life Cycle Assessment* **2012**, *17*, 145–153, doi:10.1007/s11367-011-0343-1.
 10. Meseldzija, J.; Poznanovic, D.; Frank, R. *Environmental Impact Report - Cloth vs Disposable. Assessment of the differing environmental impacts between reusable and disposable diapers .*; 2013;
 11. Espinosa-Valdemar, R.M.; Turpin-Marion, S.; Delfín-Alcalá, I.; Vázquez-Morillas, A. Disposable diapers biodegradation by the fungus *Pleurotus ostreatus*. *Waste Management* **2011**, *31*, 1683–1688, doi:10.1016/J.WASMAN.2011.03.007.
 12. Mendoza, J.M.F.; D’Aponte, F.; Gualtieri, D.; Azapagic, A. Disposable baby diapers: Life cycle costs, eco-efficiency and circular economy. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *211*, 455–467, doi:10.1016/j.jclepro.2018.11.146.
 13. Cock, L.S.; Guancha-Chalapud, M.A. Natural fibers for hydrogels production and their applications in agriculture. *Acta Agronomica* **2017**, *66*, 495–505, doi:10.15446/acag.v66n4.56875.
 14. Kakonke, G.; Tesfaye, T.; Sithole, B.; Ntunka, M. Review on the manufacturing and properties of nonwoven superabsorbent core fabrics used in disposable diapers. *International Journal of Chemical Sciences Review* | **2019**, *17*, 302, doi:10.21767/0972-768X.1000300.
 15. Mendoza, J.M.F.; Popa, S.A.; D’Aponte, F.; Gualtieri, D.; Azapagic, A. Improving resource efficiency and environmental impacts through novel design and manufacturing of disposable baby diapers. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *210*, 916–928, doi:10.1016/j.jclepro.2018.11.046.
 16. Edana *Sustainability Report 2007-2008 Absorbent Hygiene Products*; 2008;

17. Article, R.; Neelam, K.; Vijay, S.; Lalit, S. VARIOUS TECHNIQUES FOR THE MODIFICATION OF STARCH AND THE APPLICATIONS OF ITS DERIVATIVES. *International Research Journal of Pharmacy* **2012**, *3*, 25–31.
18. Komisja Europejska *DECYZJA KOMISJI z dnia 24 października 2014 r. ustalająca ekologiczne kryteria przyznawania oznakowania ekologicznego UE pochłaniającym środkom higienicznym (2014/763/UE)*; OJ L 320, 6.11.2014; 2014;
19. Rada Wspólnot Europejskich *DYREKTYWA RADY 93/42/EWG z dnia 14 czerwca 1993 r. dotycząca wyrobów medycznych*; OJ L 169, 12.7.1993; 1993;
20. Treatment of absorbent hygiene products for improved recycling of materials Available online: https://greenbestpractice.jrc.ec.europa.eu/node/131#bemp_general_title_id (accessed on May 10, 2022).
21. Skłodowska, M.; Derski, B. Polska osiągnęła cel OZE na 2020 dzięki poprawie statystyki Available online: <https://wysokienapiecie.pl/43415-polska-osiagnela-cel-oze-na-2020-dzieki-poprawie-statystyki/>.
22. Baran, B. PLASTIC RECYCLING IN POLAND – A TRANSFORMATION TOWARDS A CIRCULAR ECONOMY? *Research papers of Wroclaw University of Economics and Business* **2021**, *65*, 1–10, doi:10.15611/pn.2021.1.01.
23. Single-use plastics Available online: https://ec.europa.eu/environment/topics/plastics/single-use-plastics_pl (accessed on May 10, 2022).
24. Wessmann, A.M.; Kuppermintz, M.H.M.C. (Arbora; Hoerner, K.-D.; Laak, A. van de; Mantovani, G.; Marin, J.L.; Due, M.; Mazère, L.; Ries, G.; Heelis, D. *Sustainability Report 2011*; 2011;
25. Supply, F.K.E.Y.; Partners, C. *Sustainability report, 4th Edition*; 2015;
26. Kumar, V.; Lee, Y.S.; Shin, J.W.; Kim, K.H.; Kukkar, D.; Fai Tsang, Y. Potential applications of graphene-based nanomaterials as adsorbent for removal of volatile organic compounds. *Environment International* **2020**, *135*, 105356, doi:10.1016/j.envint.2019.105356.
27. Nealis, C. Technology and market screening for “ green ” disposable diapers Master thesis report, KTH Royal Institute of Technology: STOCKHOLM, SWEDEN, 2021.

28. Dumańska, E.; Dumańska, K. Pieluszki wielorazowe Naturalny wybór Available online: http://pieluszkarnia.pl/data/include/cms/Pieluszki_wielorazowe_-_naturalny_wybor_ebook.pdf.
29. Łosik, M. Diaper dermatitis and other skin sores in infants. *Postępy Neonatologii* **2018**, *2018*, 103–106, doi:10.31350/postepyneonatologii/2018/2/pn2018017.
30. Alhogbi, B.G. Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **2017**, *6*, 21–25, doi:10.1016/j.scp.2017.06.004.
31. Cordella, M.; Bauer, I.; Lehmann, A.; Schulz, M.; Wolf, O. Evolution of disposable baby diapers in Europe: Life cycle assessment of environmental impacts and identification of key areas of improvement. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *95*, 322–331, doi:10.1016/j.jclepro.2015.02.040.
32. Yates, M.R.; Barlow, C.Y. Life cycle assessments of biodegradable , commercial biopolymers — A critical review. “*Resources, Conservation & Recycling*” **2013**, *78*, 54–66, doi:10.1016/j.resconrec.2013.06.010.
33. Arena, U.; Ardolino, F.; Di Gregorio, F. Technological, environmental and social aspects of a recycling process of post-consumer absorbent hygiene products. *Journal of Cleaner Production* **2016**, *127*, 289–301, doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.164.
34. Engineers Without Borders *ASSESSMENT OF ALTERNATIVES TO SINGLE-USE DISPOSABLE DIAPERS*; Somoa, 2022; Vol. 5;
35. Petraitis, S. Which nappies are better to use from an environmental point of view ?, Mid Sweden University, 2020.
36. Aumônier, S.; Collins, M. *Life Cycle Assessment of Disposable and Reusable Nappies in the UK*; Bristol, 2005;
37. Prasad, H.R.Y.; Srivastava, P.; Verma, K.K. Diapers and skin care: Merits and demerits. *Indian Journal of Pediatrics* **2004**, *71*, 907–908, doi:10.1007/BF02830834.
38. Ndifreke, E. Disposable diapers: Impact of disposal methods on public health and the environment. *American Journal of Medicine and Public Health* **2020**, *1*, 1–7.
39. Miller-Petrie, M.K.; Voigt, L.; McLennan, L.; Cairncross, S.; Jenkins, M.W. Infant and

- young child feces management and enabling products for their hygienic collection, transport, and disposal in Cambodia. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene* **2016**, *94*, 456–465, doi:10.4269/ajtmh.15-0423.
40. Bioplastics market data Available online: <https://www.european-bioplastics.org/market/> (accessed on Sep 8, 2022).
 41. World Commission On Environment And Development *Our common future*; WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT: Berlin (West), 1987; Vol. 17, pp. 1–91;.
 42. Scott, G. Why Degradable Polymers? In *Degradable Polymers*; 2002; pp. 1–15.
 43. Anderson, G.; Shenkar, N. Potential effects of biodegradable single-use items in the sea: Polylactic acid (PLA) and solitary ascidians. *Environmental Pollution* **2021**, *268*, 115364, doi:10.1016/j.envpol.2020.115364.
 44. Renewable feedstock Available online: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/feedstock/> (accessed on Sep 9, 2022).
 45. Nova-institute Global production capacities of bioplastics 2018-2024. **2019**, *2019*, 2018–2019.
 46. Karan, H.; Funk, C.; Grabert, M.; Oey, M.; Hankamer, B. Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy. *Trends in Plant Science* **2019**, *24*, 237–249, doi:10.1016/j.tplants.2018.11.010.
 47. Rosenboom, J.G.; Langer, R.; Traverso, G. Bioplastics for a circular economy. *Nature Reviews Materials* **2022**, *7*, 117–137, doi:10.1038/s41578-021-00407-8.
 48. Falcone, P.M.; Imbert, E. Social life cycle approach as a tool for promoting the market uptake of bio-based products from a consumer perspective. *Sustainability (Switzerland)* **2018**, *10*, doi:10.3390/su10041031.
 49. Authors, C.; Currie, B.; Costa, A.; Dunn, G.; Gonzales, A.; Harmjanjz, M.V.; Hingora, A.; Nguyen, V.; Rallapalli, H.; Roman-rivera, A. *Sustainable Development Goals as a Tool to Address Food Insecurity in North Texas*; 2020;
 50. Tsalis, T.A.; Malamateniou, K.E.; Koulouriotis, D.; Nikolaou, I.E. New challenges for corporate sustainability reporting: United Nations’ 2030 Agenda for sustainable

- development and the sustainable development goals. *Corporate Social Responsibility and Environmental Management* **2020**, *27*, 1617–1629, doi:10.1002/csr.1910.
51. World population projected to reach 9.8 billion in 2050, and 11.2 billion in 2100 Available online: <https://www.un.org/en/desa/world-population-projected-reach-98-billion-2050-and-112-billion-2100> (accessed on Sep 9, 2022).
 52. Lutz, W.; Kc, S. Dimensions of global population projections: What do we know about future population trends and structures? *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **2010**, *365*, 2779–2791, doi:10.1098/rstb.2010.0133.
 53. Li, A.; Zhang, J.; Wang, A. Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 327–332, doi:10.1016/j.biortech.2005.12.026.
 54. Wang, D.; Song, Z.; Shang, S. Characterization and Biodegradability of Amphoteric Superabsorbent Polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 4116–4120, doi:10.1002/app.
 55. Somers, M.J.; Alfaro, J.F.; Lewis, G.M. Feasibility of superabsorbent polymer recycling and reuse in disposable absorbent hygiene products. *Journal of Cleaner Production* **2021**, *313*, 127686, doi:10.1016/j.jclepro.2021.127686.
 56. Min, K.; Hong, J.; Oh, S.; Lee, H.; Koh, W. Preparation and characterization of superabsorbent polymers (SAPs) surface-crosslinked with polycations. *Reactive and Functional Polymers* **2020**, *157*, 104774, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104774.
 57. Lee, W.; Lim, Y.; Leow, A.T.; Namasivayam, P.; Abdullah, J.O.; Ho, C. Factors affecting yield and gelling properties of agar. *Journal of Applied Phycology* **2017**, *29*, 1527–1540, doi:10.1007/s10811-016-1009-y.
 58. Rehman, T.U.; Shah, L.A.; Khan, M.; Irfan, M.; Khattak; Saeed, N. Zwitterionic superabsorbent polymer hydrogels for efficient and selective removal of organic dyes. *RSC Advances* **2019**, *9*, 18565–18577, doi:10.1039/c9ra02488c.
 59. Xu, S.; Yin, Y.; Wang, Y.; Li, X.; Hu, Z.; Wang, R. Amphoteric superabsorbent polymer based on waste collagen as loading media and safer release systems for herbicide 2, 4-D. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137*, 48480, doi:10.1002/app.48480.

60. Mignon, A.; Didier, G.G. pH-sensitive superabsorbent polymers : a potential candidate material for self-healing concrete. *Journal of Materials Science* **2015**, *50*, 970–979, doi:10.1007/s10853-014-8657-6.
61. Qiao, D.; Liu, H.; Yu, L.; Bao, X.; Simon, G.P.; Petinakis, E.; Chen, L. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *147*, 146–154, doi:10.1016/j.carbpol.2016.04.010.
62. Islam, S.; Rahaman, S.; Yeum, J.H. Electrospun novel super-absorbent based on polysaccharide-polyvinyl alcohol-montmorillonite clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *115*, 69–77, doi:10.1016/j.carbpol.2014.08.086.
63. Omidian, H.; Doroudiani, S.; Kabiri, K. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials. *Journal of Materials Science* **2010**, *45*, 5711–5735, doi:10.1007/s10853-010-4780-1.
64. Meireles, A.A. New Starches are the Trend for Industry Applications : *Food and Public Health* **2014**, *4*, 229–241, doi:10.5923/j.fph.20140405.04.
65. Czarnecka, E.; Nowaczyk, J. Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid. *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, *22*, 4325, doi:10.3390/ijms22094325.
66. Kaczmarek, K.; Grabowska, B. Structural studies (FTIR , DRIFT) of CMS-Na 0.6 etherified starch for applications in moulding sands technology. *Prace Instytutu Odlewnictwa* **2017**, *LVII*, 137–150, doi:10.7356/iod.2017.13.
67. Czarnecka, E.; Nowaczyk, J.; Prochoń, M.; Masek, A. Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin. *International Journal of Molecular Sciences* **2022**, *23*, 5386, doi:https://doi.org/10.3390/ijms23105386.
68. Jakubowska, E.; Gierszewska, M.; Nowaczyk, J.; Olewnik-kruszkowska, E. The role of a deep eutectic solvent in changes of physicochemical and antioxidative properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers* **2020**, *255*, 117527, doi:10.1016/j.carbpol.2020.117527.

69. Li, C.; Marin, L.; Cheng, X. Chitosan based macromolecular probes for the selective detection and removal of Fe³⁺ ion. *International Journal of Biological Macromolecules* **2021**, *186*, 303–313, doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.07.044.
70. Stroescu, M.; Stoica-Guzun, A.; Isopencu, G.; Jinga, S.I.; Parvulescu, O.; Dobre, T.; Vasilescu, M. Chitosan-vanillin composites with antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids* **2015**, *48*, 62–71, doi:10.1016/j.foodhyd.2015.02.008.
71. Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. Vanillin, a key-intermediate of biobased polymers. *European Polymer Journal* **2015**, *68*, 488–502, doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.050.
72. Czarnecka, E.; Nowaczyk, J. Swelling Properties of Biodegradable Superabsorbent Polymers. *Sustainable Chemical Engineering* **2020**, *2*, 1–7, doi:10.37256/sce.212021680.
73. Narbutt, O.; Dąbrowski, H.P.; Dąbrowska, G. Proces liofilizacji, jego zastosowanie i wybrane mechanizmy obronne organizmów przed odwodnieniem. *Edukacja Biologiczna i Środowiskowa* **2017**, *2*, 20–29, doi:10.24131/3247.170203.
74. Hammarstrand, H. Measuring Retention in a Baby Diaper Method development for baby diaper testing: From testing principal to an optimized and evaluated method, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Gothenburg, Sweden, 2013.

Konferencje i szkolenia

- Andrzejewska E., Biodegradowalne Układy Polimerowe, XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 16-18 czerwca 2019, Ośrodek Konferencyjno-Wypoczynkowy Bachotek k. Brodnicy, Poster.
- Uczestnictwo w II Maratonie Wiedzy – Zrównoważony rozwój, 18-19.11.2019, TZMO SA Toruń
- Udział w Forum Gospodarka 4.0 Wyzwania dla nauki i biznesu. 20.11.2019 Hotel Bulwar, Toruń
- Uczestnictwo w szkoleniu z Zarządzania danymi badawczymi, 26.11.2019 Biblioteka UMK Toruń.
- E. Czarnecka, J. Nowaczyk, Zimowy Zjazd Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2019, 14 grudnia 2019, Uniwersytet Gdański, Poster, str. 127.
- E. Czarnecka, J. Nowaczyk, Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Wiedza Kluczem do sukcesu” IV edycja, 18 stycznia 2020, Hotel Heban, ul. Małe Garbary 7, Toruń, Wystąpienie ustne, str. 62.
- Seminarium „Nowoczesne Laboratorium Polimerowe - dla Przemysłu, 21.02.2020, Centrum Wykładowe Politechniki Poznańskiej, ul. Piotrowo 3.
- Uczestnictwo w *II PLATFORMIE WYMIANY DOŚWIADCZEŃ - "ROZWÓJ TECHNOLOGII W KONTEKŚCIE TRENDÓW GLOBALNYCH I UWARUNKOWAŃ LOKALNYCH"*, 15-16.06.2020, TZMO SA Toruń.
- E. Czarnecka, J. Nowaczyk, I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Gdańsk, 26-27 wrzesień 2020, Synteza biodegradowalnego superabsorbentu, Poster, str. 63.
- Kurs „My first article in English”, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Studium Praktycznej Nauki Języków Obcych, 25.09-01.10.2020.
- Uczestnictwo w *III PLATFORMIE WYMIANY DOŚWIADCZEŃ - "MANUFACTURING EXCELLENCE"*, 13-14.10.2020, TZMO SA Toruń.
- E. Czarnecka, J. Nowaczyk, 4th edition National Science e-Conference „e-Factory of Science”, Synthesis of biodegradable superabsorbents, 14.11.2020, Promovendi Foundation, Wystąpienie ustne, str. 56.
- Uczestnictwo w warsztatach: Spektroskopia w przemyśle polimerowym, 18.11.2020, MS Spektrum.

- Uczestnictwo w szkoleniu: Negocjacje biznesowe, 24.11.2020, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń.
- Udział w kursie Modern Theory of Innovative Problem Solving (TRIZ) in accordance with the requirements of the 1st level of MA TRIZ, Novismo, Uczelnia Badawcza Inicjatywa Doskonałości, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, 07-28.11.2020.
- Udział w szkoleniu w zakresie REACH i CLP pod tytułem Rozporządzenia REACH i CLP oraz ustawa o substancjach i mieszaninach chemicznych - obowiązki przedsiębiorstwa, 20.01.2021, Prowadzone przez Panią Dr inż. Monika Wasiaś – Gromek, Organizatorem była firma KONSIGLIO, szkolenie online.

Granty

- Grant *492/2020* ze środków służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników Studiów Doktoranckich z zakresu chemii na Wydziale Chemii UMK.
- Grant *2020/2301* ze środków służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników Studiów Doktoranckich z zakresu chemii na Wydziale Chemii UMK.
- Grant *PDB/granty wydziałowe* ze środków służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników Studiów Doktoranckich z zakresu chemii na Wydziale Chemii UMK.

Streszczenie rozprawy doktorskiej

W ostatnich latach wzrosła świadomość na temat wielu istniejących problemów środowiskowych, takich jak na przykład zanieczyszczenie wody i powietrza, nadmierne zużycie zasobów, globalne ocieplenie, zubożenie warstwy ozonowej, gromadzenie niebezpiecznych odpadów. Promowanie i przestrzeganie zrównoważonych praktyk produkcji i konsumpcji jest jednym z kluczowych wyzwań współczesnego społeczeństwa i dotyczy wszystkich sektorów przemysłu i produktów. Jednorazowe pieluchy dziecięce stanowią ważny produkt na rynku pod względem wielkości produkcji, funkcji zapewnianej konsumentom. Na pierwszy rzut oka wydają się tańsze niż stosowane kilkadziesiąt lat temu pieluchy wielorazowe (tetrowe), które należy prać i prasować. Od kilku lat zyskują na popularności wyroby biodegradowalne, które są dużo bardziej przyjazne środowisku.

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie i wdrożenie do produkcji biodegradowalnych układów polimerowych o właściwościach chłonnych i rozprowadzających ciecz, które będą spełniać wymagania producentów i konsumentów. Zaprojektowano biodegradowalny wkład chłonny, który będzie kompatybilny z kompostowalnym pokrowcem wielokrotnego użytku. Wyroby higienicznych składają się z kilku warstw różnych tworzyw sztucznych, układanych jedna na drugiej, jednak największy problem w utylizacji i recyklingu stanowi syntetyczny superabsorbent, który jest zmieszany z pulpą celulozową. Dlatego za główny cel postawiono sobie uzyskanie biodegradowalnego polimeru superchłonnego, który będzie posiadał zbliżone właściwości absorpcyjne do tych bazujących na poli(akrylanie sodu). W wyniku polimeryzacji szczepionej sześcioma różnymi ścieżkami udało się zsyntezować następujące produkty: (SS-g-PAA(12/CAN); SS(12)-g-PAA (CAN); SS-g-PAA (CAN); SS-g-PAA (KPS); CS-g-PAA (CAN/U/NaOH); CS-g-PAA (KPS/U/NaOH), które z powodzeniem uległy sieciowaniu, co zostało potwierdzone za pomocą metod FTIR, SEM, TA. W kolejnych badaniach udało się uzyskać SS-g-P(AA-co-HEMA) w wyniku polimeryzacji szczepionej oraz PVA/PS-g-P(AA-co-AM) i PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) za pośrednictwem reakcji z wzajemnym przenikaniem się łańcuchów (IPN). W ostatnich eksperymentach uzyskano produkty sieciowania fizycznego w postaci CMS(1)/Ch(1)/Van(1), gdzie wanilina (Van) posłużyła jako środek sieciujący, a jako monomery użyto karboksymetyloskrobię (CMS) i chitozan (Ch). W celu potwierdzenia właściwości absorpcyjnych zostały wykonane badania pęcznienia w wodzie dejonizowanej w temperaturze pokojowej i 38°C (symulacja temperatury ciała ludzkiego), w różnych stężeniach chlorku sodu, w różnych roztworach buforowych oraz

sprawdzono również możliwości dehydratacyjne powstałych superabsorbentów. Wykonano również badania biodegradacji, kompostowania, starzenia ozonowego oraz ekotoksyczności.

Summary of doctoral thesis

In recent years, awareness of many existing environmental problems has increased, such as, for example, water and air pollution, excessive use of resources, global warming, ozone depletion, and the accumulation of hazardous waste. Promoting and adhering to sustainable production and consumption practices is one of the critical challenges of modern society and concerns all sectors of industry and products. Disposable baby diapers are essential in terms of production volume and consumer function. At first glance, they seem cheaper than the reusable (cloth) diapers used several decades ago, which should be washed and ironed. For several years, biodegradable, much more environmentally friendly products have been gaining popularity.

The doctoral thesis aimed to develop and implement the production of biodegradable polymer systems with absorbent and liquid-distributing properties, which will meet the requirements of producers and consumers. A biodegradable absorbent pad has been designed to be compatible with the reusable compostable cover. Hygiene products consist of several layers of different plastics stacked on top of each other. Still, the biggest problem in disposal and recycling is a synthetic superabsorbent mixed with cellulose pulp. Therefore, the main goal was to obtain a biodegradable superabsorbent polymer with absorption properties similar to those based on poly(sodium acrylate).

As a result of grafting polymerization with six different pathways, the following products were synthesized: (SS-g-PAA(12/CAN); SS(12)-g-PAA(CAN); SS-g-PAA(CAN); SS-g-PAA(KPS); CS-g-PAA(CAN/U/NaOH); CS-g-PAA(KPS/U/NaOH) successfully cross-linked, which was confirmed by FTIR, SEM, TA methods. Subsequent studies were able to obtain SS-g-P(AA-co-HEMA) by grafting polymerization and PVA/PS-g-P(AA-co-AM) and PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) for mediated by reaction with the interpenetration of polymer chains (IPN). As a result of grafting polymerization with six different pathways, the following products were synthesized: (SS-g-PAA(12/CAN); SS(12)-g-PAA(CAN); SS-g-PAA(CAN); SS-g-PAA(KPS); CS-g-PAA(CAN/U/NaOH); CS-g-PAA(KPS/U/NaOH) successfully cross-linked, which was confirmed by FTIR, SEM, TA methods. Subsequent studies were able to obtain SS-g-P(AA-co-HEMA) by grafting polymerization and PVA/PS-g-P(AA-co-AM) and PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) for mediated by reaction with the interpenetration of polymer chains (IPN). In recent experiments, obtained physical cross-linking products in the form of CMS(1)/Ch(1)/Van(1), where vanillin (Van) was used as a cross-linking agent and monomers were applied as carboxymethyl starch (CMS) and chitosan (Ch). In order to confirm the absorption properties, swelling tests were carried out in deionized

water at room temperature and 38°C (simulated human body temperature), in various concentrations of sodium chloride, in various buffer solutions. Also, they checked the dehydration possibilities of the resulting superabsorbent polymers. Biodegradation, composting, ozone aging, and also performed ecotoxicity tests.

Oświadczenia współautorów

Toruń, dnia 01 września 2022

Dr hab. Jacek NOWACZYK prof. UMK (Opiekun naukowy)
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Chemii
Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów
Ul. Gagarina 7. 87-100 Toruń
Opiekun naukowy
email: jacek.nowaczyk@umk.pl

Oświadczenie

W związku z ubieganiem się Pani mgr Elżbiety Czarneckiej o stopień doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne oświadczam, że mój udział w poniższych pracach polegał na:

1. Andrzejewska, E.; Nowaczyk, J. Biodegradowalne Układy Polimerowe. In *Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk. Tom 1*; Szłyk, E., Grabska-Zielińska, S., Kmiecik, A., Filipiak-Szok, A., Eds.; Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika: Toruń, 2020; pp. 11–24 ISBN 978-83-231-4362-8
2. Czarnecka E., Nowaczyk J., *Semi-Natural Superabsorbents Based on Starch-g-poly(acrylic acid): Modification, Synthesis and Application*, *Polymers*, 2020, 12, 1794, doi: 10.3390/polym12081794
3. Czarnecka E., Nowaczyk J., *Swelling Properties of Biodegradable Superabsorbent Polymers*, *Sustainable Chemical Engineering* 2020, 2, 1-7
4. Czarnecka E., Nowaczyk J., *Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid*, *International Journal of Molecular Sciences*, 2021 Apr 21;22 (9):4325. doi: 10.3390/ijms22094325
5. Czarnecka E., Nowaczyk J., Prochoń M., Masek A., *Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin*, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23 (10), 5386, doi: 10.3390/ijms23105386
6. Czarnecka E., Walczak M., Kumar G., Piechota G., Nowaczyk J., *Degradation of biodegradable diapers as an element circular economy in waste containing various plastics*, *Journal of Cleaner Production*, **2022**, JCLEPRO-D-22-14993R1 (w recenzji).

konsultacjach uzyskanych wyników, nadzorem merytorycznym nad pisanymi publikacjami, korekcje manuskryptów, korekcje odpowiedzi na recenzje.



Łódź, dnia 22.08. 2022

dr hab. inż. Anna Masek, prof. PŁ

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że jako Współautor poniższej publikacji:

Czarnecka E., Nowaczyk J., Prochoń M., Masek A., *Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin*, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23 (10), 5386, doi: 10.3390/ijms23105386

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Czarneckiej, mój wkład polegał na opracowaniu koncepcji badań proekologicznych, sporządzeniu raportu, konsultacji otrzymanych wyników oraz pomocy w ich interpretacji.



Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Politechniki Łódzkiej

dr hab. inż. Anna Masek, prof. uczelni

Łódź, dnia 22.08.2022

Dr. Mirosława Prochoń / dr hab. inż. Anna Masek, prof. PŁ

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że jako Współautor poniższej publikacji:

Czarnecka E., Nowaczyk J., Prochoń M., Masek A., *Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin*, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23 (10), 5386, doi: 10.3390/ijms23105386

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Czarneckiej, mój wkład polegał na opracowaniu koncepcji badań proekologicznych, sporządzeniu raportu, konsultacji otrzymanych wyników oraz pomocy w ich interpretacji.



Toruń, dnia 06.09.2022

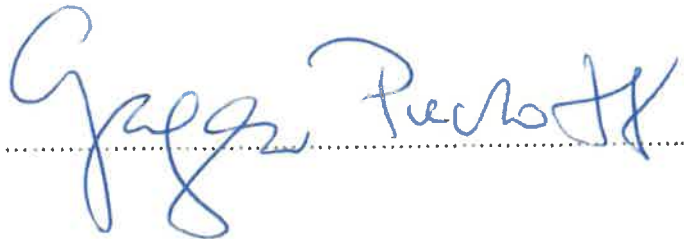
dr hab. Grzegorz Piechota
GPCHEM Laboratorium Badania
i Analizy Biogazu & Inkubator
Realizacji Technologicznych
Legionów 40a/3
87-100 Toruń

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że jako Współautor poniższej publikacji:

Czarnecka E., Walczak M., Kumar G., Piechota G., Nowaczyk J., *Degradation of biodegradable diapers as an element circular economy in waste containing various plastics*, Journal of Cleaner Production, **2022**, JCLEPRO-D-22-14993R1 (w recenzji)

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Czarneckiej, mój wkład polegał na koncepcji manuskryptu jego edytorskiej korekcie i opracowaniu odpowiedzi na recenzje.

.....


Toruń, dnia 01 września 2022

Dr hab. Jacek NOWACZYK prof. UMK (Opiekun naukowy)
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Chemii
Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów
Ul. Gagarina 7. 87-100 Toruń
Opiekun naukowy
email: *jacek.nowaczyk@umk.pl*

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że Pan dr hab. Maciej Walczak prof. UMK (Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Katedra Mikrobiologii Środowiskowej i Biotechnologii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu; email: *walczak@umk.pl*) jest Współautorem poniższej publikacji:

Czarnecka E., Walczak M., Kumar G., Piechota G., Nowaczyk J., *Degradation of biodegradable diapers as an element circular economy in waste containing various plastics*, Journal of Cleaner Production, **2022**, JCLEPRO-D-22-14993R1 (w recenzji).

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Czarneckiej. Jego wkład polegał na opracowaniu koncepcji badań biodegradacji i kompostowania oraz sporządzeniu z tego krótkiego raportu.

Oświadczenia dokonuję w imieniu p. profesora w związku z brakiem możliwości wykonania tego przez niego, na podstawie Uchwały nr 89 z dnia 25 czerwca 2019 roku, § 5, punktu 5. Oświadczam, że Pan dr hab. Maciej Walczak prof. UMK od września 2021 roku przebywa w irańskim więzieniu. Informacja została kilkakrotnie potwierdzona w mediach przez prof. Marcina Czyżniewskiego, rzecznika UMK. Zaistniałe okoliczności uniemożliwiają uzyskanie wymaganego oświadczenia.



.....
Podpis promotora - dr hab. Jacek Nowaczyk, prof. UMK

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej

Andrzejewska, E.; Nowaczyk, J. Biodegradowalne Układy Polimerowe. *Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk. Tom 1*; Szłyk, E., Grabska-Zielińska, S., Kmieciak, A., Filipiak-Szok, A., Eds.; Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika: Toruń, 2020; pp. 11–24 ISBN 978-83-231-4362-8.

Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie

Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk

Tom 1

Redaktor naukowy
Edward Szlyk

Redaktorzy pomocniczy:
Sylwia Grabska-Zielińska, Anna Kmieciak, Anna Filipiak-Szok

WYDAWNICTWO NAUKOWE
UNIWERSYTETU
MIKOŁAJA KOPERNIKA

Toruń 2020

Praca recenzowana

Opracowanie redakcyjne
Magdalena Szczepańska

Korekta
Elżbieta Kossarzecka

Projekt okładki
Joanna Uzdowska

Skład
Dariusz Żulewski

ISBN 978-83-231-4362-8

© Copyright by Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Toruń 2020

WYDAWNICTWO NAUKOWE UNIWERSYTETU MIKOŁAJA KOPERNIKA

Redakcja: ul. Gagarina 5, 87-100 Toruń

tel. 56 611 42 95, fax 56 611 47 05

e-mail: wydawnictwo@umk.pl

www.wydawnictwo.umk.pl

Dystrybucja: ul. Mickiewicza 2/4, 87-100 Toruń

tel./fax: 56 611 42 38

e-mail: books@umk.pl

Druk i oprawa: Drukarnia Wydawnictwa Naukowego UMK

Biodegradowalne superabsorbenty

Elżbieta Andrzejewska, Jacek Nowaczyk

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
email: elzbietaandrzejewska11@gmail.com

Streszczenie: Celem artykułu jest przegląd literatury dotyczącej klasyfikacji i zastosowań superabsorbentów (SAP) biodegradowalnych, które stanowią innowacyjną kategorię najnowszej generacji hydrożeli. Naturalne hydrożele zostały stopniowo zastąpione materiałami syntetycznymi ze względu na ich większą zdolność absorpcji wody, lepszą stabilność i odporność chemiczną oraz szeroką gamę dostępnych monomerów pozwalających na projektowanie właściwości produktu w szerokim zakresie. Hydrożele pochodzenia naturalnego oraz biodegradowalne cieszą się coraz szerszym zainteresowaniem środowisk zarówno naukowych, jak też przemysłowych. Superabsorbenty, określane również jako inteligentne, są obecnie przedmiotem wielu badań naukowych ze względu na ich potencjał.

Słowa kluczowe: polimery biodegradowalne, superabsorbenty, biopolimery, hydrożele

1. Wstęp

Superabsorbenty hydrożelowe to hydrofilowe trójwymiarowe sieci łańcuchów polimerowych zdolnych do pochłaniania dużych ilości wody, setki do

tysięcy razy większych niż ich sucha masa. W wyniku pochłaniania substancje te nie rozpuszczają się, a jedynie ulegają silnemu spęcznieniu.

2. Klasyfikacja superabsorbentów

W literaturze przedmiotu można znaleźć kilka rodzajów klasyfikacji superabsorbentów. Podstawowy jest podział pod względem pochodzenia, tj. syntetyczne, półsyntetyczne, naturalne [1]. SAP syntetyczne w pełni są otrzymywane z surowców sztucznych, głównie petrochemicznych. Do tej grupy należą: poliakrylan, poli(kwas akrylowy-ko-akrylamid), poli(glikoetylenowy). Superabsorbenty naturalne otrzymywane są z surowców naturalnych lub pochodzenia naturalnego; w tej grupie można wymienić: alginian [2–4], chitozan [2,5,6], agar [7], karagen [8], dekstryn [9], celulozę [10,11], skrobię [10], gumę gellan [2,12], jak również białka, takie jak soja, kolagen [13].

Półsyntetyczne SAP to związki otrzymywane przez chemiczną modyfikację polimerów naturalnych takich jak celuloza czy chityna; w tej grupie wymieniane są: kompozycje skrobia/poli(aktylamid), karboksymetyloceluloza/kwas akrylowy.

Naturalne absorbenty obejmują bawełnę, miążgę drzewną, a także włókna roślinne [14]. Polimery te należą do dużej grupy polisacharydów i używane są do wytwarzania hydrożeli.

3. Główne materiały

Wiele różnorodnych monomerów, głównie akrylowych, jest wykorzystywanych do produkcji SAP. Kwas akrylowy (AA) i jego sole potasowe i sodowe oraz akrylamid (AM) są najczęściej stosowane w przemysłowej produkcji superabsorbentów [13].

W skali laboratoryjnej do syntezy SAP stosuje się monomery, takie jak: kwas metakrylowy (MAA), metakrylamid (MAM), akrylonitryl (AN), metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA), kwas 2-akrylamido-2-metylopropano-sulfonowy (APMS), N-winylopirolidonu (NVP), kwas winylosulfonowy (VSA) i octan winylu (VAc).

W zmodyfikowanych naturalnych SAP biopolimery takie jak celuloza, skrobia, chitozan, żelatyna i ich pochodne stanowią łańcuch główny, który jest poddawany chemicznej modyfikacji. N,N'-metylenobisakryloamid (MBA) jest stosowany jako rozpuszczalny w wodzie czynnik sieciujący. Nadsiarczan potasu (KPS) i nadsiarczan amonu (APS) są rozpuszczalnymi w wodzie inicjatorami. Inicjatory redoks – Fe^{2+} - H_2O_2 (odczynnik Fentona) i siarczyny sodu stosowane są szczególnie w metodzie polimeryzacji w roztworze.

4. Superabsorbenty naturalne i syntetyczne

Typowe monomery stosowane w opracowaniu syntetycznego SAP obejmują między innymi: kwas akrylowy (AA), akrylamid (AM), kwas metakrylowy (MAA), metakrylan dimetyloaminoetylu (DMAEMA), metakrylamid dimetyloaminopropylu (DMAPMA), kwas 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowy (AMPS). Półsyntetyczne lub półnaturalne SAP mogą być syntezowane poprzez dodanie syntetycznego składnika do naturalnego, polimerowego łańcucha głównego przez polimeryzację szczepioną [15–17]. W tym drugim przypadku naturalny szkielet działa jako środek sieciujący dla syntetycznych monomerów. Naturalne SAP obejmują polisacharydy i białka.

5. Superabsorbenty na bazie polisacharydów

Każdy z superabsorbentów naturalnych ma swoje specyficzne właściwości, które czynią je użytecznymi w określonych zastosowaniach, np. rozpuszczalność w wodzie alginianu, termoczułość chitozanu lub dostępność celulozy i skrobi.

Celuloza i jej pochodne

Główne źródło pochodzenia celulozy to drewno i włókna roślinne, zwierzęta morskie, glony [18]. Jednostki powtarzalne w celulozie (cząsteczki glukozy) są połączone ze sobą za pomocą wiązań 1,4- β -glukozydowych. Celuloza w połączeniu z karboksymetylocelulozą pozwala otrzymać SAP o obiecujących właściwościach, które znalazły zastosowanie biomedyczne, umożliwiając kontrolowane uwalnianie leków [19]. Nanofibrylowana celuloza (NFC) została już połączona z kwasem akrylowym podczas polimeryzacji inicjowanej promieniowaniem UV. Znalazła zastosowanie w rolnictwie i materiałach sanitarnych [20].

Hydrożele na bazie celulozy można wytworzyć przez odpowiednie sieciowanie wodnych roztworów eterów celulozy, takich jak: metyloceluloza (MC), hydroksypropylometyloceluloza (HPMC), etyloceluloza (EC), hydroksyetyloceluloza (HEC) i karboksymetyloceluloza sodu (NaCMC).

Skrobia i jej pochodne

Skrobia pochodzi z korzeni roślin, łodyg i nasion upraw. Głównymi źródłami są kukurydza, pszenica i ziemniaki [21]. Składa się z jednostek glukozy połączonych wiązaniami α -glukozydowymi. W przemyśle jest stosowana do produkcji alkoholi i biopaliw oraz jako środek zagęszczający lub klejący. Stosunek amyloza/amylopektyna ma duży wpływ na właściwości skrobi. Większa ilość amylopektyny zwiększa lepkość, zmniejszając w ten sposób ruchliwość łańcuchów. Zwiększenie zawartości amylozy prowadzi do zwiększania wydajności szczepienia i zdolności pęcznienia [22].

Skrobia została modyfikowana z karboksymetylocelulożą, aby stworzyć nowe biodegradowalne kompozyty dla wielu nowych zastosowań [23]. Kompozycje SAP modyfikowana skrobia/poli(akryloamid) mogą być stosowane do użyczenia gleby oraz utrzymania odpowiedniej jej wilgotności [24].

Chitozan i jego pochodne

Chitozan to liniowy polisacharyd złożony z bloków budulcowych glukozaminy. Glukozamina (aminokwas) ma taką samą strukturę jak glukoza z ugrupowaniem hydroksylowym w pozycji C₂ zastępowanej przez aminę. Chitozan jest wytwarzany z chityny, którą można wydobyć z egzoszkieletu bezkręgowców. Całkowita deacetylacja jest trudna do osiągnięcia, zasoby handlowe zawsze podają stopień deacetylacji (DDA). Chityna z DDA wyższą niż 50% jest uważana za chitozan [25].

Chitozan ma wiele zastosowań w sektorze biomedycznym: jako rusztowanie w inżynierii tkankowej, opatrunek na rany, do leczenia chorób włosów, dostarczania leków, oczyszczania ścieków, w sektorze rolnictwa do zaprawiania nasion, jako biopestycyd do zwalczania zakażeń grzybiczych i jako środek konserwujący w produkcji wina [26–29].

Alginian i jego pochodne

Alginian sodu jest rozpuszczalnym w wodzie, nierozgałęzionym anionowym polisacharydem ekstrahowanym ze ścian komórkowych brązowych alg [30]. Jakość i ilość alginianu zależy od rodzaju i wieku glonów oraz zastosowanej metody ekstrakcji [2]. Jest to liniowy kopolimer złożony z β -D-mannuronianu i α -L-guluronianu, połączonych kowalencyjnie w różnych sekwencjach i blokach. Dostępny jest w handlu jako sól sodowa (NaAlg) [31,32]. Alginian zawiera grupy karboksylowe, które jonizują się anionowo w roztworach wodnych o $\text{pH} \geq \text{pK}_a$ merów monosacharydowych, co czyni je odpowiednimi kandydatami do zastosowań w SAP wrażliwych na pH.

Alginian jest często stosowany w gałęzi materiałów biomedycznych: kontrolowane uwalnianie leku, kapsułkowanie komórek, tworzenie odlewów zębów, opatrunki na rany [24,33,34], w bioplastikach jako opakowania, tekstylia [33], w przemyśle spożywczym jako stabilizator, emulgator i środek żelujący [2].

W celu modyfikacji właściwości fizykochemicznych na alginian szczepiono różne polimery takie jak poli(akrylonitryl), poli(akrylan metylu), poli(metakrylan metylu), poliamidy, kwas itakonowy i poli(kwas akrylowy-ko-akrylamid) [11,35–40].

Karagen i jego pochodne

Karagen jest rafinowany ze ścian komórkowych czerwonych alg. Składa się z powtarzalnych jednostek β -D-galaktopiranozy i α -D-galaktopiranozy [41]. Jest on stosowany szczególnie w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym jako emulgator, stabilizator lub zagęszczacz [11,42].

Związek κ -karageniny z CaCl_2 zmienia zdolność pęcznienia żelu [43]. Żele karageniny hydrolizowane alkalicznie lub za pomocą mikrofalowego promieniowania były sieciowane lub szczepione za pomocą poli(akrylamidu) [44,45], kwasu akrylowego [46] i metakrylanu metylu [47].

Agaroza i jej pochodne

Agar składa się z dwóch składników: agarozy i agaropektyny. Agaroza z kolei składa się z β -D-galaktopiranozy i 3,6-anhydro-L-galaktopiranozy. Żele agarozowe są często stosowane do elektroforezy żelowej DNA, RNA, plazmidów, chromosomów, w przemyśle spożywczym jako wegetariański substytut żelatyny, w sektorze farmaceutycznym jako nośnik o przedłużonym uwalnianiu, do produkcji skomplikowanych odlewów stosowanych w stomatologii i do produkcji barwników [48].

Główna różnica między agarozą a alginianem polega na obecności ugrupowań kwasu karboksylowego w alginianie.

6. Superabsorbenty inteligentne

Niektóre SAP podlegają wyraźnym zmianom fizycznym wskutek niewielkich zmian środowiskowych [49]. Te interesujące, tzw. inteligentne polimery [50] mają zdolność reagowania na bodźce środowiskowe [51], w tym zmiany pH [6,52–56], temperatury [57,58], światła [59,60], ciśnienia [61,62]. Mają one wiele zastosowań: jako materiał wspomagający uwalnianie leków, składowa soczewek kontaktowych, opatrunki hydrożelowe, jak również ze względu na duże podobieństwo do tkanek w inżynierii tkankowej.

Grupy reaktywne w sieciach polimerowych hydrożeli wrażliwe na zmianę odpychają się lub przyciągają wzajemnie. Niektóre wrażliwe na pH SAP są oparte na poli(kwasie akrylowym), poli(winylopirydynie) lub poli(winyloimidazolu) [56].

Termoczule SAP mogą mieć niższą krytyczną temperaturę roztworu (LCST), poniżej której wszystkie składniki są mieszalne, lub wyższą krytyczną temperaturę roztworu (UCST), w której materiały są w stanie rozpuścić się powyżej określonej temperatury. Termoaktywne SAP są oparte na chitozanie, celulozie, ksyloglukanie lub poli(N-winylokaprolaktamie) [56]. Syntetyczne przykłady to poli(N-izopropylakryloamid), poli(2-oksazolina) i poli(N, N-dietyloakryloamid) [52].

Światłoczułość SAP jest bardzo interesująca, ponieważ ta właściwość może wpływać na rozpuszczalność polimeru, do którego przyłączona jest odpowiednia grupa. Hydrożele reagujące na elektryczność są podobne do hydrożeli reagujących na pH, ponieważ w obu przypadkach czułość jest związana z obecnością grup jonowych. Niektóre SAP wrażliwe na napięcie elektryczne są oparte na poli(akrylamidach), poli(etyloksazolinie), politiofenie [58].

7. Podsumowanie

Ostatnio wiele sieci opartych na superabsorbentach zostało zaprojektowanych i dostosowanych do potrzeb różnych zastosowań. Superabsorbenty

biomodyfikowane lub oparte na polimerach naturalnych są interesujące ze względu na rosnącą wrażliwość w zakresie ochrony środowiska.

Półsyntetyczne SAP cieszą się w ostatnich latach rosnącym zainteresowaniem. W przyszłych pracach należy skoncentrować się na bardziej zrównoważonych, biodegradowalnych naturalnych SAP, aby uniknąć zwiększania ilości tworzyw sztucznych w środowisku. Biorąc pod uwagę wysokie i rosnące ceny ropy naftowej, konieczność opracowania naturalnych SAP wydaje się bardziej oczywista.

8. Literatura

- [1] Zhao W., Jin X., Cong Y., Liu Y., Fu J. Degradable Natural Polymer Hydrogels for Articular Cartilage Tissue Engineering. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **88** (3) (2013) 327–339.
- [2] Rinaudo M., Biomaterials Based on a Natural Polysaccharide: Alginate. *TIP* **17** (1) (2014) 92–96.
- [3] Kim Y. J., Yoon K. J., Ko S. W., Preparation and Properties of Alginate Superabsorbent Filament Fibers Crosslinked with Glutaraldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.* **78** (10) (2000) 1797–1804.
- [4] Mignon A., Vermeulen J., Graulus G. J., Martins J., Dubruel P., De Belie N., Van Vlierberghe S. Characterization of Methacrylated Alginate and Acrylic Monomers as Versatile SAPs. *Carbohydr. Polym.* **168** (2017) 44–51.
- [5] Dutkiewicz J. K. Superabsorbent Materials from Shellfish Waste – A Review. *J. Biomed. Mater. Res.* **63** (3) (2002) 373–381.
- [6] Wang J., Mignon A., Trensou G., Van Vlierberghe S., Boon N., De Belie N. A Chitosan Based PH-Responsive Hydrogel for Encapsulation of Bacteria for Self-Sealing Concrete. *Cem. Concr. Compos.* **93** (2018) 309–322.
- [7] Pourjavadi A., Farhadpour B., Seidi F. Synthesis and Investigation of Swelling Behavior of New Agar Based Superabsorbent Hydrogel as a Candidate for Agrochemical Delivery. *J. Polym. Res.* **16** (6) (2009) 655–665.
- [8] Mihaila S. M., Gaharwar A. K., Reis R. L., Marques A. P., Gomes M. E., Khademhosseini A. Photocrosslinkable Kappa-Carrageenan Hydrogels for Tissue Engineering Applications. *Adv. Healthc. Mater.* **2** (6) (2013) 895–907.
- [9] Shi S., Liang J. Thermal Decomposition Behavior of Silica-Phenolic Composite Exposed to One-Sided Radiant Heating. *Polym. Polym. Compos.* **16** (2) (2008) 101–113.

- [10] Nnadi F., Brave C. Environmentally Friendly Superabsorbent Polymers for Water Conservation in Agricultural Lands. *J. Soil Sci. Environ. Manag.* 2 (7) (2011) 206–211.
- [11] Madaghiele M., Maffezzoli A., Sannino A., Scalera F., Demitri C. Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture. *Int. J. Polym. Sci.* 2013 (2013) 1–6.
- [12] Coutinho D. F., Sant S. V., Shin H., Oliveira J. T., Gomes M. E., Neves N. M., Khademhosseini A., Reis R. L. Modified Gellan Gum Hydrogels with Tunable Physical and Mechanical Properties. *Biomaterials* 31 (29) (2010) 7494–7502.
- [13] Yang L., Chu J. S., Fix J. A. Colon-Specific Drug Delivery: New Approaches and in Vitro/in Vivo Evaluation. *Int. J. Pharm.* 235 (1–2) (2002) 1–15.
- [14] Yabuki A., Tanabe S., Fathona I. W. Self-Healing Polymer Coating with the Microfibers of Superabsorbent Polymers Provides Corrosion Inhibition in Carbon Steel. *Surf. Coatings Technol.* 341 (2018) 71–77.
- [15] 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.* 115 (2018) 754–761.
- [16] Hua S., Wang A. Synthesis, Characterization and Swelling Behaviors of Sodium Alginate-g-Poly(Acrylic Acid)/Sodium Humate Superabsorbent. *Carbohydr. Polym.* 75 (1) (2009) 79–84.
- [17] Chen Y., Zhang Y., Wang F., Meng W., Yang X., Li P., Jiang J., Tan H., Zheng Y. Preparation of Porous Carboxymethyl Chitosan Grafted Poly (Acrylic Acid) Superabsorbent by Solvent Precipitation and Its Application as a Hemostatic Wound Dressing. *Mater. Sci. Eng. C* 63 (2016) 18–29.
- [18] Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. Microfibrillated Cellulose – Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review. *Carbohydr. Polym.* 90 (2) (2012) 735–764.
- [19] Spagnol C., Rodrigues F. H. A., Pereira A. G. B., Fajardo A. R., Rubira A. F., Muniz E. C. Superabsorbent Hydrogel Composite Made of Cellulose Nanofibrils and Chitosan-Graft-Poly(Acrylic Acid). *Carbohydr. Polym.* 87 (3) (2012) 2038–2045.
- [20] Wen Y., Zhu X., Gauthier D. E., An X., Cheng D., Ni Y., Yin L. Development of Poly(Acrylic Acid)/Nanofibrillated Cellulose Superabsorbent Composites by Ultraviolet Light Induced Polymerization. *Cellulose* 22 (4) (2015) 2499–2506.
- [21] Kemper J., Burkholder A., Jain A., Mustufa T., Wyrobek K., Burdette C., Song D., Okamura A., Fichtinger G. TU-EE-A1-06: Transrectal Fiducial Carrier for

- Radiographic Image Registration in Prostate Brachytherapy. *Med. Phys.* **32** (6) (2005) 2108.
- [22] Zou W., Yu L., Liu X., Chen L., Zhang X., Qiao D., Zhang R. Effects of Amylose/Amylopectin Ratio on Starch-Based Superabsorbent Polymers. *Carbohydr. Polym.* **87** (2) (2012) 1583–1588.
- [23] Ghanbarzadeh B., Almasi H., Entezami A. A. Physical Properties of Edible Modified Starch/Carboxymethyl Cellulose Films. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **11** (4) (2010) 697–702.
- [24] Parvathy P. C., Jyothi A. N. Synthesis, Characterization and Swelling Behaviour of Superabsorbent Polymers from Cassava Starch-Graft-Poly(Acrylamide). *Starch/Staerke* **64** (3) (2012) 207–218.
- [25] Fang Y., Zhang R., Duan B., Liu M., Lu A., Zhang L. Recyclable Universal Solvents for Chitin to Chitosan with Various Degrees of Acetylation and Construction of Robust Hydrogels. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5** (3) (2017) 2725–2733.
- [26] Jayakumar R., Prabakaran M., Sudheesh Kumar P. T., Nair S. V., Tamura H. Biomaterials Based on Chitin and Chitosan in Wound Dressing Applications. *Biotechnol. Adv.* **29** (3) (2011) 322–337.
- [27] Bernkop-Schnürch A., Dünnhaupt S. Chitosan-Based Drug Delivery Systems. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **81** (3) (2012) 463–469.
- [28] Croisier F., Jérôme C. Chitosan-Based Biomaterials for Tissue Engineering. *Eur. Polym. J.* **49** (4) (2013) 780–792.
- [29] Czechowska-Biskup R., Jarosińska D., Rokita B., Ulański P., Rosiak J. M. Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan – Comparison of Methods. *Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv.* **2012** (2012) 5–20.
- [30] Cardoso S. L., Costa C. S. D., Nishikawa E., da Silva M. G. C., Vieira M. G. A. Biosorption of Toxic Metals Using the Alginate Extraction Residue from the Brown Algae *Sargassum Filipendula* as a Natural Ion-Exchanger. *J. Clean. Prod.* **165** (2017) 491–499.
- [31] Lee K. Y., Mooney D. J. Alginate: Properties and Biomedical Applications. *Prog. Polym. Sci.* **37** (1) (2012) 106–126.
- [32] Comaposada J., Gou P., Marcos B., Arnau J. Physical Properties of Sodium Alginate Solutions and Edible Wet Calcium Alginate Coatings. *LWT – Food Sci. Technol.* **64** (1) (2015) 212–219.
- [33] Riyajan S. A., Keawittarit P. A Novel Natural Rubber-Graft-Cassava Starch Foam for Oil/Gasohol Absorption. *Polym. Int.* **65** (5) (2016) 491–502.
- [34] Alharbi K., Ghoneim A., Ebid A., El-Hamshary H., El-Newehy M. H. Controlled Release of Phosphorous Fertilizer Bound to Carboxymethyl Starch-g-

- Polyacrylamide and Maintaining a Hydration Level for the Plant. *Int. J. Biol. Macromol.* 116 (2018) 224–231.
- [35] Jayakumar R., Nagahama H., Furuike T., Tamura H. Synthesis of Phosphorylated Chitosan by Novel Method and Its Characterization. *Int. J. Biol. Macromol.* 42 (4) (2008) 335–339.
- [36] Rinaudo M., Le Dung P., Gey C., Milas M. Substituent Distribution on O, N-Carboxymethylchitosans by ¹H and ¹³C n.m.R. *Int. J. Biol. Macromol.* 14 (3) (1992) 122–128.
- [37] Mi F. L., Wu S. J., Lin F. M. Adsorption of Copper(II) Ions by a Chitosan-Oxalate Complex Biosorbent. *Int. J. Biol. Macromol.* 72 (2015) 136–144.
- [38] Dang, J. M.; Sun, D. D. N.; Shin-Ya, Y.; Sieber, A. N.; Kostuik, J. P.; Leong, K. W. Temperature-Responsive Hydroxybutyl Chitosan for the Culture of Mesenchymal Stem Cells and Intervertebral Disk Cells. *Biomaterials* 27 (3) (2006) 406–418.
- [39] Zhu B., Wei C., Hou C., Gu Q., Chen D. Preparation and Characterization of Hydroxybutyl Chitosan. *E-Polymers No. 146* (2010) 1–10.
- [40] Fawzy M. A., Gomaa M., Hifney A. F., Abdel-Gawad K. M. Optimization of Alginate Alkaline Extraction Technology from *Sargassum Latifolium* and Its Potential Antioxidant and Emulsifying Properties. *Carbohydr. Polym.* 157 (2017) 1903–1912.
- [41] Rezanejade Bardajee G., Hooshyar Z., Pourhasan Y. The Effect of Multidentate Biopolymer Based on Polyacrylamide Grafted onto Kappa-Carrageenan on the Spectrofluorometric Properties of Water-Soluble CdS Quantum Dots. *Int. J. Spectrosc.* 2011 (1) (2011) 1–6.
- [42] Campo V. L., Kawano D. F., da Silva D. B., Carvalho I. Carrageenans: Biological Properties, Chemical Modifications and Structural Analysis – A Review. *Carbohydr. Polym.* 77 (2) (2009) 167–180.
- [43] Tari Ö., Pekcan Ö. Swelling of Iota-Carrageenan Gels Prepared with Various CaCl₂ Content: A Fluorescence Study. *E-Polymers No. 2008* (2008).
- [44] Kulkarni R. V., Boppana R., Krishna Mohan G., Mutalik S., Kalyane N. V. PH-Responsive Interpenetrating Network Hydrogel Beads of Poly(Acrylamide)-g-Carrageenan and Sodium Alginate for Intestinal Targeted Drug Delivery: Synthesis, in Vitro and in Vivo Evaluation. *J. Colloid Interface Sci.* 367 (1) (2012) 509–517.
- [45] Arias F., Mansilla A., Matsuhira B., Pavez J., Torres R., Yáñez-Sánchez M. Carrageenans from Nuclear Phases of Subantarctic *Mazzaella Laminarioides* (Gigartinales, Rhodophyta) and Graft Copolymerization of Alkali-Modified Carrageenan with Acrylamide. *J. Appl. Phycol.* 28 (2) (2016) 1275–1286.

- [46] Pourjavadi A., Harzandi A. M., Hosseinzadeh H. Modified Carrageenan 3. Synthesis of a Novel Polysaccharide-Based Superabsorbent Hydrogel via Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Kappa-Carrageenan in Air. *Eur. Polym. J.* **40** (7) (2004) 1363–1370.
- [47] Prasad K., Meena R., Siddhanta A. K. Microwave-Induced Rapid One-Pot Synthesis of κ -Carrageenan-g-PMMA Copolymer by Potassium Persulphate Initiating System. *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (1) (2006) 161–166.
- [48] States U. Relationship between Water Absorptivity (Gel Swelling %) And. *1* (19) (2013).
- [49] Paridah M., Moradbak A., Mohamed A., Owolabi F. Abdulwahab Taiwo, Asniza M., Abdul Khalid S. H. We Are IntechOpen, the World's Leading Publisher of Open Access Books Built by Scientists, for Scientists TOP 1%. *Intech i (tourism)* (2016) 13.
- [50] Islamy Mazrad Z. A., Kang E. B., Nuraeni Lee G., In I., Park S. Y. Temperature-Sensitive Carbon Dots Derived from Poly(N-Isopropylacrylamide) for Fluorescence on-off Properties. *RSC Adv.* **7** (18) (2017) 11149–11157.
- [51] Barbieri M., Cellini F., Cacciotti I., Peterson S. D., Porfiri M. In Situ Temperature Sensing with Fluorescent Chitosan-Coated PNIPAAm/Alginate Beads. *J. Mater. Sci.* **52** (20) (2017) 12506–12512.
- [52] Hoogenboom R., Thijs H. M. L., Jochems M. J. H. C., Van Lankvelt B. M., Fijten M. W. M., Schubert U. S. Tuning the LCST of Poly(2-Oxazoline)s by Varying Composition and Molecular Weight: Alternatives to Poly(N-Isopropylacrylamide)? *Chem. Commun.* **44** (2008) 5758–5760.
- [53] Miguel S. P., Ribeiro M. P., Brancal H., Coutinho P., Correia I. J. Thermo-responsive Chitosan-Agarose Hydrogel for Skin Regeneration. *Carbohydr. Polym.* **111** (2014) 366–373.
- [54] Crompton K. E., Goud J. D., Bellamkonda R. V., Gengenbach T. R., Finkelstein D. I., Horne M. K., Forsythe J. S. Polylysine-Functionalised Thermoresponsive Chitosan Hydrogel for Neural Tissue Engineering. *Biomaterials* **28** (3) (2007) 441–449.
- [55] Carreira A. S., Gonçalves F. A. M. M., Mendonça P. V., Gil M. H., Coelho J. F. J. Temperature and PH Responsive Polymers Based on Chitosan: Applications and New Graft Copolymerization Strategies Based on Living Radical Polymerization. *Carbohydr. Polym.* **80** (3) (2010) 618–630.
- [56] Aoki T., Kawashima M., Katono H., Sanui K., Ogata N., Okano T., Sakurai Y. Temperature-Responsive Interpenetrating Polymer Networks Constructed with Poly(Acrylic Acid) and Poly(N,N-Dimethylacrylamide). *Macromolecules* **27** (1994).

- [57] Priya James H., John R., Alex A., Anoop K. R. Smart Polymers for the Controlled Delivery of Drugs – a Concise Overview. *Acta Pharm. Sin. B* 4 (2) (2014) 120–127.
- [58] Mignon A., Devisscher D., Vermeulen J., Vagenende M., Martins J., Dubruel P., De Belie N., Van Vlierberghe S. Characterization of Methacrylated Polysaccharides in Combination with Amine-Based Monomers for Application in Mortar. *Carbohydr. Polym.* 168 (2017) 173–181.
- [59] Mignon A., Snoeck D., D'Halluin K., Balcaen L., Vanhaecke F., Dubruel P., Van Vlierberghe S., De Belie N. Alginate Biopolymers: Counteracting the Impact of Superabsorbent Polymers on Mortar Strength. *Constr. Build. Mater.* 110 (2016) 169–174.
- [60] Wu D., Tang C., Liu Y., Li Q., Wang W., Zhou S., Zhang Z., Cui F., Yang Y. Structural Elucidation and Immunomodulatory Activity of a β -D-Glucan Prepared by Freeze-Thawing from *Hericium Erinaceus*. *Carbohydr. Polym.* (2019) 114996.
- [61] Liu J., Huang Y., Kumar A., Tan A., Jin S., Mozhi A., Liang X. J. PH-Sensitive Nano-Systems for Drug Delivery in Cancer Therapy. *Biotechnol. Adv.* 32 (4) (2014) 693–710.
- [62] Savina I. N., Galaev I. Y., Mikhalovsky S. V. *Smart Polymers for Bioseparation and Other Biotechnological Applications*; Woodhead Publishing Limited (2014).

Czarnecka E., Nowaczyk J., *Semi-Natural Superabsorbents Based on Starch-g-poly(acrylic acid): Modification, Synthesis and Application*, *Polymers*, 2020, 12, 1794, doi: 10.3390/polym12081794.

Article

Semi-Natural Superabsorbents Based on Starch-g-poly(acrylic acid): Modification, Synthesis and Application

Elżbieta Czarnecka ^{1,2,*}  and Jacek Nowaczyk ¹ 

¹ Chair of Physical Chemistry and Physicochemistry of Polymers, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, 7 Gagarina street, 87-100 Toruń, Poland; jacek.nowaczyk@umk.pl

² Plastica Sp. z o.o., Frydrychowo 55, 87-410 Kowalewo Pomorskie, Poland

* Correspondence: elzbieta.czarnecka@tzmo-global.com

Received: 13 July 2020; Accepted: 9 August 2020; Published: 10 August 2020



Abstract: Biopolymer-based superabsorbent polymers (SAPs) are being synthesized and investigated as a biodegradable alternative for an entirely synthetic SAPs, particularly those based on acrylic acid and its derivatives. This article focuses on the chemical modification of starch (S), and synthesis of new potentially biodegradable polymers using acrylic acid (AA) as side chain monomer and crosslinking mediator together with *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA). The graft co-polymerization was initiated by ceric ammonium nitrate (CAN) or potassium persulfate (KPS), leading to different reaction mechanisms. For each of the initiators, three different synthetic routes were applied. The structures of new bio-based SAPs were characterized by means of IR spectroscopy. Thermogravimetric measurements were made to test the thermal stability, and morphology of the samples were examined using scanning electron microscopy (SEM). Physico-chemical measurements were performed to characterize properties of new materials such as swelling characteristics. The water absorption capacity of resulting hydrogels was measured in distilled water and 0.9% NaCl solution.

Keywords: starch; acrylic acid; superabsorbent; hydrogel; graft copolymerization

1. Introduction

The acrylic acid-based segment accounted for the largest share of 59.57% of the total volume in 2018. However, the polyacrylamide segment is expected to witness the fastest CAGR (Compound Annual Growth Rate) of 6.08% and the baby diaper segment will achieve CAGR (Compound Annual Growth Rate) of 6.01%, over the period of 2019 to 2024. The baby diapers segment accounted for the largest share of 70.38% of the total volume in 2018 [1].

The biocompatibility and high absorption capacity of hydrogels favor their use in tissue engineering [2], wound dressing [3], dental materials, cosmetics [4], drug delivery systems, and proteins [5]. In the agricultural sector, hydrogels are widely used, e.g., in the form of slow release systems for fertilizers [6], nutrients and water, or to fertilize the soil [7]. Additionally, hydrogels have been used in wastewater treatment [8] to remove toxic arsenate and Cr (VI) from aqueous solutions [9,10].

SAPs are three-dimensional polymeric networks capable of absorbing and holding an enormous amount of water or aqueous solutions. An important feature of these polymers is their ability to soak up water in relatively short time [3]. Superabsorbents have wide applications in a variety of fields, such as personal care, agricultural, forestry, chemical industry, and drug-delivery systems [11–13]. Superabsorbents manufactured using natural polymers have recently been extensively investigated due to their positive environmental impact. They are mainly based on polysaccharide hydrogels, and

their most important advantage is biodegradability. Various SAPs based on natural polymers have been synthesized using cellulose [14,15], starch [16], chitosan [17–19], alginate [20], and gelatin [21]. Biodegradable polymers can be degraded by the enzymatic action of the microorganisms or their polymer chains can be broken down by processes such as chemical hydrolysis.

Starch is a natural polysaccharide, renewable, relatively cheap, abundant, and biodegradable polymer produced by plants as a reservoir of stored energy [22]. Starch is a blend of amylose and amylopectin, both consisting of α -D-glucose rings linked together via a α -D-(1,4) and/or α -D-(1,6) bonds. Amylose consists of long linear chains having sporadic side chains, in contrast to amylopectin molecules, which are heavily branched. Starch is found in staple crops such as potato, corn, rice, tapioca, wheat and in plant roots, crop seeds, and stalks [23]. It is a hydrophilic polymer containing a multitude of hydroxyl groups with a reactivity comparable to alcohols. Native starch shows a considerably low absorption ability and cannot be used directly as an absorbent. To improve absorption, it is necessary to modify native starch by introducing active groups with chelating and sorption abilities. Basically, there are four kinds of modifications mentioned in the literature: physical, chemical, genetical, and enzymatic [24,25].

Chemically modified starch shows a higher application potential and can be used more efficiently. The most common modifications of this polymer concern the esterification of hydroxyl groups or oxidative cleavage of C3–C4 bond of glucose ring. The modification is an important preliminary step of further graft copolymerization. The copolymerization following the C3–C4 bond cleavage in the starch polymers can be initiated with ceric salts and hydrogen peroxide. Further grafting reaction requires monomers such as acrylonitrile, acrylic acid, acrylate, and acrylamide. Usage of multifunctional (more than one C=C bond) acrylates will provide crosslinking necessary to the formation of 3D net structure important in hydrogels.

The most common method of synthesizing starch graft copolymers is the formation of active sites. Free radicals or ions are formed at a specific position in the polymer backbone. The network graft polymerization of starch and acrylic acid started with the decomposition of the initiator, resulting in the formation of free radicals [26]. The graft copolymerization of acrylic monomers onto natural polymers is almost exclusively performed by free radical polymerization. Among the chemical initiators, the ceric ion is the most selective initiator because it reacts directly with the starch backbone, forming free radicals at the point of attachment of the graft polymer. Due to its high cost, this initiator is not suitable for use on an industrial scale. In contrast, potassium persulfate decomposes on heating to form sulfate anionic radicals. The final step is a cross-linking agent to bind the acrylic acid chain and starch. Due to the presence of the cross-linking agent, a three-dimensional network was formed in the superabsorbent polymer system.

In gels, acrylic acid causes the formation of hydrogen bonds between the hydroxyl and carboxylic groups of starch. The reaction of acrylic acid with the initiator and gelatinized starch in water is a homogeneous system due to the excellent solubility of the discussed monomer. This will be advantageous in terms of responsiveness and ease of operation.

According to literature survey, most of the recent research in the field of biodegradable SAPs is focused on synthesis and modification of cellulose based polymers [27]. In the majority of solutions cellulose or modified cellulose chains are crosslinked and grafted using acrylic monomers [28]. Considerable interest in this approach turned our attention toward another abundant in nature polysaccharide, i.e., starch. In contrast to cellulose based SAPs starch based SAPs are seldom studied [29]. In the published studies concerning starch crosslinked with acrylic monomers, there is no information giving insight into aspects of polymer morphology influence on swelling properties. In our study, we have decided to emphasize on the part of material characterization concerning swelling properties of similar materials differing in morphology. In the course of this investigation, nine new SAP materials have been synthesized based on starch and acrylic acid. Application of nine different synthetic routes yielded morphologically different polymers. New materials were characterized structurally by means of infrared spectroscopy, structurally using electron microscopy technique and

physio-chemically. The most important part of the characterization was the determination of swelling characteristics in water and artificial body fluids, which is of particular interest from the point of view of potential application as absorbent for hygiene products. The main goal of this investigation is the development of a methodology for synthesis of biodegradable SAPs based on starch as an alternative for non-degradable SAPs currently available. The study is part of a broader research of new biodegradable SAPs.

2. Methods of Characterization of Superabsorbents

2.1. Materials

Soluble starch (SS) ACS reagent grade (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); corn starch (CS) pure (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); acrylic acid (AA) pure (Sigma Aldrich); ceric ammonium nitrate (CAN) pure (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); potassium persulfate analytical grade (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) pure (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); sodium hydroxide (NaOH) (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); nitrogen gas (N₂) technical grade; ethanol 96%_{vol.} (Bioetanol AEG Ltd., Chełmża, Poland). The chemicals were used without further purification. All solutions were prepared using deionized water.

2.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to identify the presence of specific chemical groups in the materials. FTIR spectra were obtained using a Bruker Vertex 70V spectrometer (Bruker Optoc GmbH, Ettlingen, Germany) in the wavenumber range from 4000 to 400 cm⁻¹, for 16 scans with a resolution of 4 cm⁻¹. FTIR spectra have been normalized and the main vibration bands have been associated with corresponding chemical groups. All spectra were analyzed using OPUS 7.5 software (Bruker Optoc GmbH, Ettlingen, Germany).

2.3. Thermal Analysis

Analyzes were carried out using a Simultaneous TGA-DTA thermal-analyzer type SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA from TA Instruments, Champaign, IL, USA) at temperatures ranging from 20 °C to 1000 °C, at a heating rate of 10 °C·min⁻¹, under atmospheric air with samples of ca. 2–4 mg. The total mass loss of the sample is equal to the peak area on the DTA curve. Recorded thermograms were analyzed using TA Universal Analysis Software.

2.4. Scanning Electron Microscopy

Surface topography and size of superabsorbent particles were tested using a scanning electron microscope manufactured by LEO Electron Microscopy Ltd. Cambridge, UK, model 1430 VP. Scanning electron microscopy was used to determine the shape, size, morphology, crosslinking density, and porosity of superabsorbents.

2.5. Preparation of Graft Polymerization with Ceric Ammonium Nitrate

The superabsorbents were obtained by graft polymerization of starch in aqueous solution using ceric ammonium nitrate as an initiating agent (Figure 1). Starch solution was prepared in a three-neck flask equipped with a magnetic stirrer, a condenser, and a thermometer. All processes were carried out under nitrogen atmosphere. The starch was prepared by stirring of 4.013 g starch powder in 100 mL deionized water at 95 °C. Afterwards, the starch solution was cooled down to room temperature. Then, 2 mL of CAN solution (0.005 mol/dm³) was poured into the solution in order to activate reactive sites in the starch backbone and initiate free radical polymerization of acrylic monomers [30,31]. AA (5.998 g) monomer neutralized beforehand with NaOH was added as grafting monomer and after that 0.05% (relative to monomer) of MBA was added as crosslink agent. The mixture was stirred and kept for 2 h at 70 °C. Afterwards, the system was cooled down to room temperature. The product

was washed with ethanol and distilled water and dried in a vacuum oven (40 °C) to constant weight. This product has been given an abbreviated name SS-g-PAA(CAN).

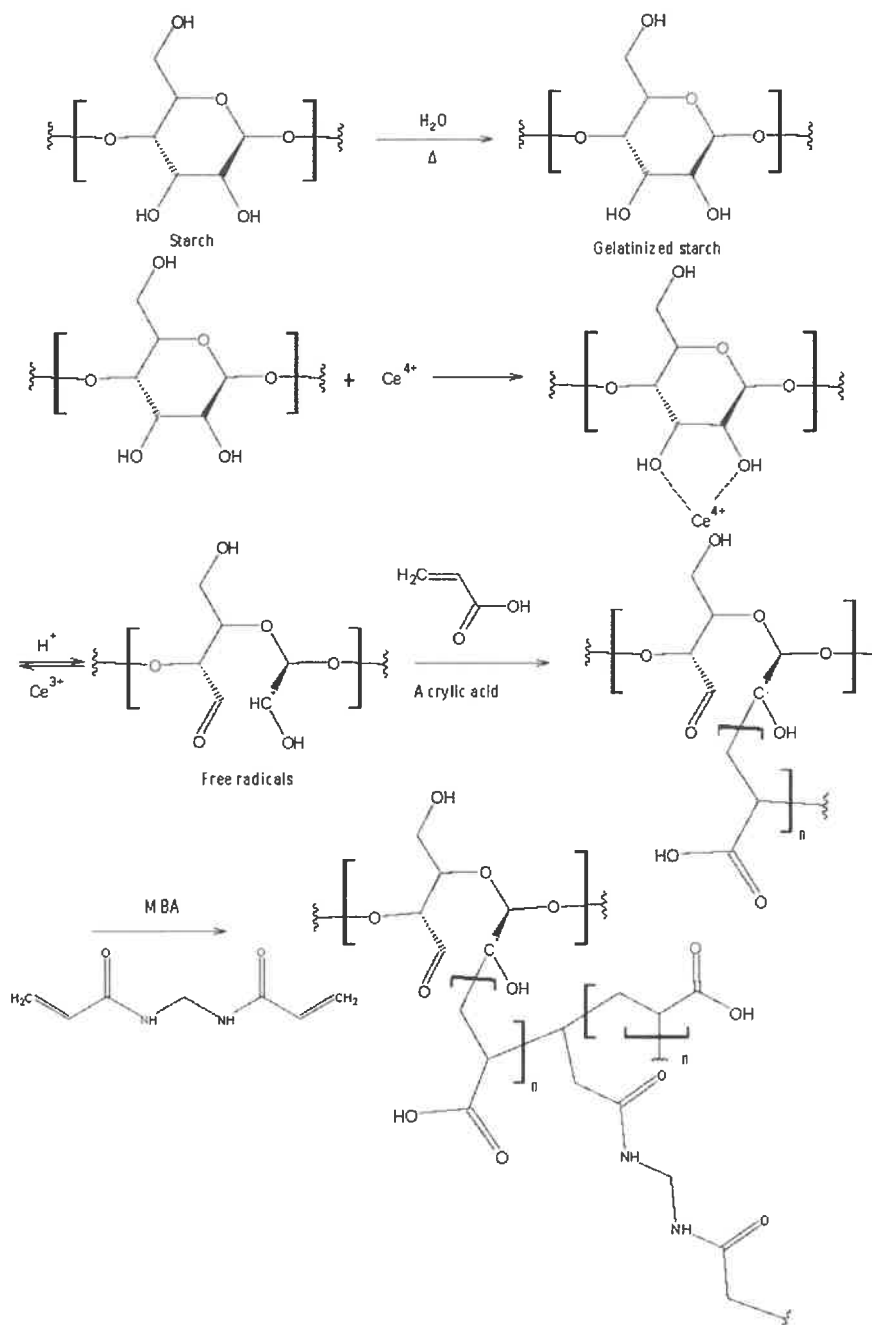


Figure 1. Mechanism of the crosslinking reaction of starch and acrylic acid initiated by ceric IV ions as a crosslinking agent.

Another superabsorbent was made in the same way, except that this time the gelatinized starch obtained by seasoning the solution for 12 h at 4 °C and later used in the synthesis yielded with a product called SS(12)-g-PAA(CAN).

The third superabsorbent was made in the same way, with the difference being that the precipitated end product was left in the dark for 12 h in a solution of deionized water and ethanol and later separated from post reaction mixture. The product was called SS-g-PAA(12/CAN).

2.6. Preparation of Starch Graft Copolymer Using Potassium Persulfate Initiator

Another set of superabsorbents was obtained by graft polymerization of starch using KPS as an initiating agent (Figure 2). The starch solution was prepared according to the same procedure as in previously described examples. After cooling to room temperature, KPS was added followed by addition of AA neutralized with NaOH and then MBA [32]. The system was cooled to room temperature and pH was adjusted to 10 with acetic acid. The mixture was stirred for 3 h under N₂ atmosphere and at 70 °C. The product was washed with ethanol and deionized water and then dried. This product was named as SS-g-PAA (KPS).

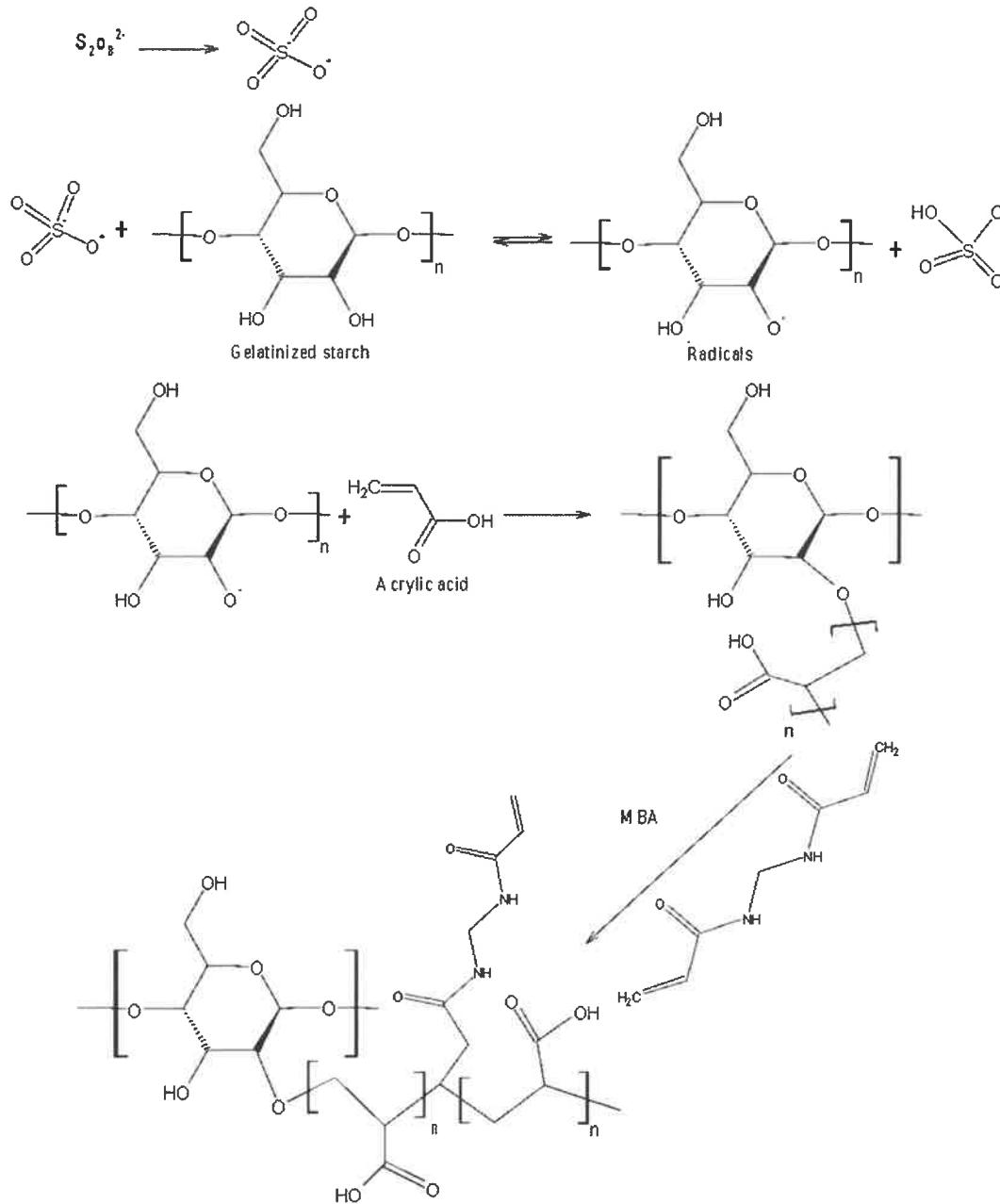


Figure 2. Mechanism of the crosslinking reaction of starch and acrylic acid with potassium persulfate as a crosslinking agent.

2.7. Preparation Synthesis with Urea/NaOH

The graft copolymerization was performed in beaker equipped with stirrer. Corn starch (1.509 g) was dispersed in 27 mL of deionized water, and then 18 mL of 4.509 g NaOH solution was added dropwise. After the starch was fully gelatinized, 12 mL of 3.007 g urea solution and 0.153 g KPS or 0.300 g CAN in aqueous solution was added subsequently and stirred for 30 min at room temperature. Then, 0.063 g MBA and 4.498 g AA dissolved in 4.5 mL of deionized water were added in sequence into the stirred mixture and finally capped and maintained at 65 °C for 5 h. The reaction mixture was cooled to room temperature, and a hydrogel was precipitated and washed with ethanol-water mixture (7:3 wt) [33]. Subsequently, it was dehydrated by 95% and anhydrous ethanol and then dried at 40 °C for 48 h under vacuum oven. The regenerated starch was ground [34]. These products were named as CS-g-PAA (KPS/U/NaOH) or CS-g-PAA (CAN/U/NaOH), respectively.

The polymer sample codes related to different synthesis methods are summarized in Table 1.

Table 1. Explanation of polymer sample codes.

Samples Code	Description
SS	Soluble starch
CS	Corn starch
CAN	Ceric ammonium nitrate
KPS	Potassium persulfate
MBA	<i>N,N'</i> -methylenebisacrylamide
SS-g-PAA(12/CAN)	Soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate and the precipitated end product was left in the dark for 12 h in a solution of deionized water and ethanol and later separated from post reaction mixture.
SS(12)-g-PAA (CAN)	Soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate and the superabsorbent was cooled for 12 h at 4 °C and then precipitated.
SS-g-PAA (CAN)	Soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate and the product was washed with ethanol and distilled water immediately.
SS-g-PAA (KPS)	Soluble starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate and the product was washed with ethanol and distilled water immediately.
CS-g-PAA (CAN/U/NaOH)	Corn starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate and the product was prepared in deionized water and NaOH solution.
CS-g-PAA (KPS/U/NaOH)	Corn starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate and the product was prepared in deionized water and NaOH solution.

2.8. Swelling Properties

To determine the gel content values, 0.100 g of dried sample was dispersed in double distilled water to swell for 72 h. After filtration, the extracted gel was dewatered by ethanol, dried for 24 h at 40 °C, and then reweighed. Gel content (gel %) was calculated using following formula Equation (1):

$$\text{Gel [\%]} = \frac{m}{m_0} \times 100, \quad (1)$$

where, m and m_0 stand for final and initial weight of sample, respectively.

The equilibrium water absorption of the superabsorbent was calculated using following equation (Equation (2)):

$$Q_{eq} \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{w_s - w_d}{w_d}, \quad (2)$$

where Q_{eq} [g/g] is the equilibrium water absorption calculated as grams of water per gram of sample, w_d and w_s are the weights of the dry sample and water swollen sample, respectively.

2.9. Swelling Kinetics and Effect of Particle Size on Swelling

Water absorption and water retention of superabsorbent hydrogels with different particle sizes were determined according to methods widely described in the literature. The study of absorbency rate

of the synthesized hydrogels, approximately $(0.100 \pm 0.001 \text{ g})$ with various particle sizes were poured into weighted tea bags (270 mesh) and immersed in 250 mL distilled water. The water absorbency (Q_t) was measured as a function of time (t). The swelling behavior of SAP samples were studied by using salt solutions (0.9 wt% NaCl solution).

3. Results and Discussion

3.1. Analysis of the Synthesis Mechanism

Two main reactions for the production of polysaccharide-based hydrogels can be distinguished: graft copolymerization of vinyl monomers on a polysaccharide in the presence of a cross-linking agent and a direct cross-linking reaction of the polysaccharide. The first of these methods is used in this publication.

OH groups derived from saccharide units interact with Ce^{4+} ions to form complexes based on redox pairs. The next step is the cleavage of $\text{C}_2\text{-C}_3$ bonds of the saccharide units as a result of the action of carbon radicals formed as a result of the dissociation of the complexes. The resulting free radicals initiate the graft polymerization of the crosslinker and vinyl monomers on the starch chains. The formation of hydrogels by graft copolymerization of acrylic acid on corn starch was also analyzed in Athawale et al. [30]. The publication by Dragan and Apopea presents the results of the research and the mechanism of grafting acrylamide onto starch with Ce^{4+} as a free radical initiator [35]. The same mechanism was proposed for the grafting reaction of acrylic acid onto starch in Figure 1.

As a result of the action of potassium persulfate as an initiator on polysaccharide chains, free hydrogen radicals from OH groups are detached. In this method, it is important to maintain a certain temperature (much higher than in the case of Ce^{4+}) because a thermal initiator was used. As a result of the action of potassium persulfate as an initiator on polysaccharide chains, free hydrogen radicals from OH groups are detached. In this method, it is important to maintain a certain temperature (twice as high as for Ce^{4+}) because a thermal initiator is used. In the publication of Pourjavadi et al. ammonium persulfate was used as an initiator of the graft copolymerization reaction of acrylic acid with kappa-carrageenan in the presence of a cross-linking agent in the form of *N,N'*-methylenebisacrylamide [36]. The persulfate initiator decomposes on heating to form the sulfate anion. The radical cleaves hydrogen from the starch hydroxyl groups, forming alkoxy radicals on the starch chains.

In the case of direct cross-linking of polysaccharides, polyfunctional or polyvinyl compounds are used, however, this method will be described in subsequent papers, as research is currently underway.

3.2. FTIR Analysis

FTIR spectra of all monomers grafted on starch (corn starch, soluble starch) were quite similar to each other. In the spectrum of starch, the transmittance bands at 3312 cm^{-1} , 573 cm^{-1} , 528 cm^{-1} are attributed to the OH group and a smaller band at 2928 cm^{-1} to C–H stretching vibration [37]. The pattern of the signals changes after polymerization, which indicated that graft copolymerization occurred between the AA monomer and the molecules SS and CS. The PAA-grafted chains showed a new band at about 1700 cm^{-1} characteristic for C=O stretching. The most significant notion derived from juxtaposition of the FTIR spectra of four grafted starch gels in Figure 3 is the presence of several peaks at the same position, which indicates that the resulting materials contain moieties derived from starch, acrylic acid, and MBA included in its structure. Moreover, FTIR spectra of the gels show no signals indicating the presence of C=C groups, which proves that the AA in free form is not present in the material, and all the monomer undergone graft copolymerization. All spectra with designated characteristic peaks were situated in the Supplementary materials (Figures S23–S34).

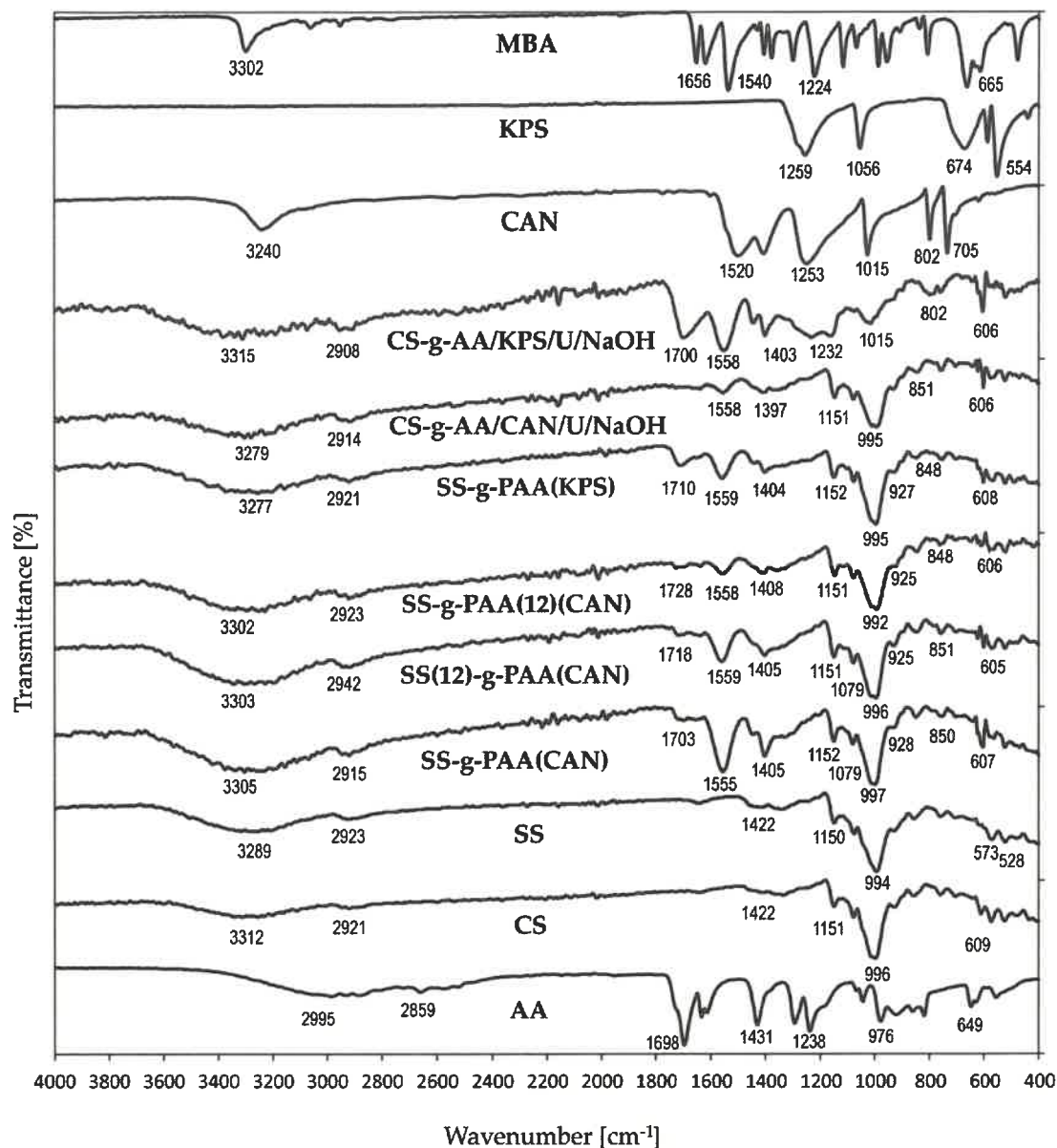


Figure 3. FTIR spectra of SS, SS-g-PAA (12)(CAN), SS(12)-g-PAA (CAN), SS-g-PAA (CAN), SS-g-PAA (KPS), CS, CS-g-PAA (KPS), CS-g-PAA (U/NaOH/CAN), AA and MBA.

Analyzing the spectra of superabsorbent obtained in presence of urea, no significant differences in spectra were observed in comparison with that of starch-AA without urea. Peaks appeared at 3303 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} , 1704 cm^{-1} , 1558 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} , and 1405 cm^{-1} . Additionally, in comparison with the IR spectrum of native starch, similar absorption peaks appeared in 1151 cm^{-1} , 1078 cm^{-1} , 993 cm^{-1} , and 930 cm^{-1} , which are the characteristic peaks of starch structure. The C–O–C symmetrical stretching, C–OH bending and the skeletal vibration of the pyranose ring are characterized by peaks at 928 cm^{-1} , 851 cm^{-1} , and 573 cm^{-1} [33]. The intensities of all characteristic bands decreased after the polymerization process, which proves that the copolymerization between AA and starch was successful [38]. A remarkable change in FTIR spectra of starch-based copolymers was the appearance of the peak at $1700\text{--}1728\text{ cm}^{-1}$, which is regarded to C=O vibrations in aldehyde groups [39].

The largest changes were observed for material prepared instantly after initial solution preparation (SS-g-AA (CAN)), while the smallest differences were noted for the product obtained from the starch solution seasoned by 12 h (SS-g-AA (12) (CAN)).

3.3. Scanning Electron Microscope

The pore size of the superabsorbents mainly depends on the many factors affecting the swelling and micromorphology of hydrogels. The large differences in the surface morphology of starch copolymers are shown in Figure 4 (original size SEM images are included in Supplementary Materials). The starch copolymers prepared in urea/sodium hydroxide solution: CS-g-PAA (CAN/U/NaOH) (c) and CS-g-PAA (KPS/U/NaOH) (d) presents the largest variation in morphology and pore size compared with the other compositions. These polymers form agglomerates resembling bushes. Their structure is looser and highly porous with irregular voids appearing between agglomerates. The average diameter of the holes or interstices is ranging from 11 to 136 μm and the average is 57 μm .

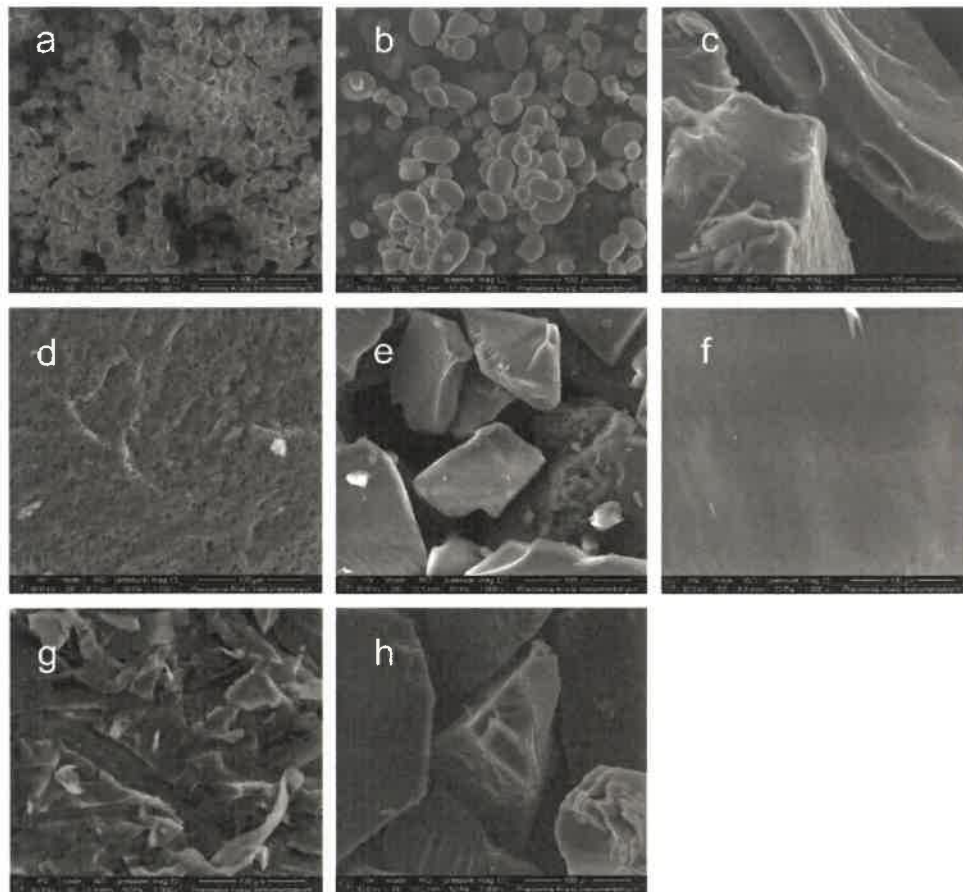


Figure 4. SEM images at 1000 \times magnification of substances: (a) corn starch, (b) solvent starch, (c) CS-g-PAA (CAN/U/NaOH), (d) CS-g-PAA (KPS/U/NaOH), (e) SS-g-PAA (CAN), (f) SS(12)-g-PAA (CAN), (g) SS-g-PAA (12/CAN), (h) SS-g-PAA (KPS).

The hydrogels containing low crosslinking density generally form structures with wider pores. Those containing high crosslinking density are randomly aggregated and exhibit more granular-like structure. This is due to the differences in the expansion of polymer network and in the magnitude of the affinity of the polymer network for water. Additionally, the decrease in pore size can be attributed to the increase in the elasticity of the hydrogels related to crosslinking density.

In the literature, it was found that CS and SS hydrogels occur in the form of variable size irregular granules having smooth surface [30,40]. After binding acrylic acid into the starch backbone, the surface roughness increased, and some folds can be observed (Figure 4c–g). The material has a higher specific surface area when the surface of the hydrogel composite is folded. These folds may be regions where water or other external stimuli can interact with the hydrophilic groups of the grafted copolymers and permeate, which facilitated the permeation of water into the polymeric network [41].

Regarding micrographs e) SS-g-PAA (CAN), (f) SS(12)-g-PAA (CAN), g) SS-g-PAA (12/CAN), and h) SS-g-PAA (KPS), all materials were found to be granular, with divergent particles size and shape. The majority of the granules showed oval shape and rather smooth surface. Observed occasionally truncations and slight erosion marks can be attributed to either mechanical damage of the granules during the extraction process or partial oxidation of the surface.

The granule size distributions for both starch kinds revealed a bimodal feature with a lot of small and large particles, but not many medium-sized. The small-size granules had diameters ranging between 6 to 10 μm . Starch (CS and SS) particles have oval shapes with smooth surfaces, unlike acrylic acid modified products. The modification not only changes the surface, but also leads to the formation of particles of larger size with diameter between the 250 and 600 μm .

In the case of CS-g-PAA (CAN/U/NaOH) (c) and CS-g-PAA (KPS/U/NaOH) (d), more compact and porous structures were found in the micrographs that can be attributed to the granules' agglomeration. The presence of spacious pores guarantees a reduction in transport resistance and an increase in the total water sorption capacity [41,42]. The channels, cracks, and pores in the copolymers create accessible spaces for the extensive hydration of hydrophilic groups of the material responsible for swelling.

3.4. Thermogravimetric Analysis

TGA methods were used to investigate thermal behavior of starch and copolymers obtained by grafting acrylic monomers. All the recorded thermograms are included in Supplementary materials and only the most important data are shown in the Tables 2 and 3. Starch shows a typical two-steps thermogram. The first step shows weight loss at about 5.0%, in 70.62 $^{\circ}\text{C}$ for CS and 59.24 $^{\circ}\text{C}$ for SS. In the second step, the main weight loss occurs for CS (54.88%) at 313.85 $^{\circ}\text{C}$, and for SS (77.82%) at 229.49 $^{\circ}\text{C}$ [43]. Based on this data, we can assume that corn starch is more thermally stable than soluble starch. The thermogram of AA show a multi-step degradation process with the lack of weight loss up to 100 $^{\circ}\text{C}$ except for a modest weight loss between 80 and 100 $^{\circ}\text{C}$ found for each sample investigated in this study. There are three to seven decomposition stages on the thermograms of (SS-g-PAA(12/CAN)), CS-g-PAA(CAN/U/NaOH)), and (SS-g-PAA(CAN)). The loss of water captured in the polymer network can be attributed to the weight loss below 200 $^{\circ}\text{C}$. The maximum weight loss was recorded in the temperature range between 250 and 500 $^{\circ}\text{C}$, which may be explained by the degradation of starch backbone of the superabsorbent. The weight loss found above 500 $^{\circ}\text{C}$, can be ascribed to degradation of the polymer chains and acrylate crosslinked grafts, which shows that the thermal stability of the starch copolymers is higher than that of native starch. Additionally, the addition of AA and other synthetic monomers to starch improves its thermal stability.

Table 2. The mass loss results derived from thermogravimetric analysis (TGA).

Samples	TGA (5 wt % Loss) [$^{\circ}\text{C}$]	TGA (10 wt % Loss) [$^{\circ}\text{C}$]	TGA (50 wt % Loss) [$^{\circ}\text{C}$]
SS	59.24	105.44	355.92
CS	70.62	280.23	315.80
CAN	209.77	211.97	220.87
KPS	295.48	472.73	
MBA	198.50	210.74	250.24
SS-g-PAA(12/CAN)	139.04	244.64	328.84
SS(12)-g-PAA	142.25	232.38	362.80
SS-g-PAA (CAN)	97.26	174.90	451.69
CS-g-PAA (CAN/U/NaOH)	118.26	254.35	315.37
SS-g-PAA (KPS)	112.73	214.19	384.57
CS-g-PAA(KPS/U/NaOH)	137.02	193.60	340.02

Table 3. The specific decomposition temperatures read from DTA plots of the polymers.

Sample Code	Decomposition Temperature [°C]						
	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4	Step 5	Step 6	Step 7
SS	59.00	229.49	361.80	-	-	-	-
CS	60.77	313.85	-	-	-	-	-
CAN	200.03	221.88	257.04	-	-	-	-
KPS	237.48	294.32	321.84	532.30	590.91	805.81	-
MBA	187.76	239.26	333.39	348.48	364.47	-	-
SS-g-PAA(12/CAN)	121.16	290.76	451.49	-	-	-	-
SS(12)-g-PAA (CAN)	128.26	259.68	288.99	447.94	912.37	-	-
SS-g-PAA (CAN)	66.99	273.00	291.65	344.93	452.38	732.10	814.69
CS-g-PAA	88.30	292.54	452.38	-	-	-	-
SS-g-PAA (KPS)	67.88	267.68	293.43	356.43	448.83	787.16	-
CS-g-PAA(KPS/U/NaOH)	193.08	296.09	340.49	432.84	804.92	-	-

Analyzing SS-g-PAA (CAN) and SS-g-PAA (KPS) one can notice an additional weight loss stage (~10%) at 260–270 °C, which is caused by the breakdown of starch. The next stage of decomposition in the temperature range between ~260–340 °C is ~35–45% weight loss associated with the degradation of the starch backbone in each sample. Starch pyrolysis is the main cause of weight loss, which is associated to the formation of ether segments and dehydration of its chains, elimination of CO and CO₂ and random chain scission [44]. The greater the ratio of amylopectin to amylose improves the thermal stability of starch-based superabsorbents, because the resulting additional glycosidic bonds in the amylopectin molecule increase the thermal stability of the copolymers compared to the linear structure of amylose [45]. For CS-g-PAA (CAN / U / NaOH) and CS-g-PAA (KPS / U / NaOH) the highest weight loss (45%) was observed at the decomposition temperature of 292.54 and 340.49 °C. These peaks are attributed to oxidation and thermal decomposition, but peaks at 452.38 and 432.84 °C may be due to carbonate formation. The product with the addition of urea has better thermal stability due to nitrogen.

3.5. Swelling Properties of Superabsorbents

In personal hygiene products, the important feature is the swelling ability in salt solutions. The grafting of acrylic acid onto starch produces polymer chains with a large number of negatively charged groups, e.g., $-\text{COO}^-$. Although carboxyl groups are accompanied by cationic counter-ions, the negative charge groups repel each other yielding in chains stretching. This provides extra space in the polymer network that can be occupied by water or aqueous solution entering the polymer network to level the osmotic pressure. Consequently, polymer absorbs and retains a large volume of water or aqueous solutions. The insolubility of superabsorbent in aqueous solutions is achieved by cross-linking with *N,N*-methylenebisacrylamide.

The screening effect of positive cation charges is the reason for the decrease in the degree of swelling of superabsorbents in salt solutions compared to the absorption of pure water (Figure 5.). Electrostatic repulsion between anions present in the system leads to a decrease in the osmotic pressure between the hydrogel internal solution and the external solution. Salt solutions with polyvalent cations reduce the swelling of hydrogel more than univalent cations, moreover, multivalent cations can cause so called ionic crosslinking of the polymer matrix. In consequence, the gel absorption significantly decreases with increase of cations valence [46,47].

The increase in the ionic strength of the salt solution reduces the absorption of deionized water. Therefore, the experimental results abide by Flory’s equation [48,49] (Equation (3)):

$$Swelling^{\frac{5}{3}} \cong (v M_c) - 1 \left(\frac{M_c}{M} \right)^{-1} \frac{\left(\frac{1}{2} - x_1 \right)}{v_1}, \tag{3}$$

where

- v —the specific volume of the polymer [$m^3 \cdot kg^{-1}$],
- M_c —the chain length between crosslinks [n],
- M —primary molecular mass [u],
- x_1 —the Flory solvent-polymer interaction term [-],
- v_1 —the volume fraction of the polymer [-].

The addition of urea to the mixture during synthesis has a significant impact on the water absorption capacity of polymers, as is the case with NaOH. At the presence of water in elevated temperature urea molecules can undergo hydrolysis, liberating NH_4^+ and CNO^- ions [50]. The main purpose of adding urea was to increase the extent of the starch molecule chains in the solution.

The high swelling ability is of great importance in the practical application of a hydrogel, while the swelling speed is particularly important in superabsorbent applications. The swelling kinetics of superabsorbents are significantly influenced by factors such as swelling capacity, powder particle size distribution, specific surface area, and polymer composition [51,52]. The plots in Figure 6 show the dynamics of swelling of a superabsorbent sample with certain particle sizes (larger than 40 meshes, 40–60 meshes and smaller than 60 meshes) in water. Initially, a sharp increase in swelling rate was noted, while the longer, the more flattened the line until the process equilibrium value was reached. The initial swelling rate can be calculated using an equation based on Voigt [51] (Equation (1)),

$$S_t = S_e \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \tag{4}$$

where: S_t ($\frac{g}{g}$) - swelling at time t (min), S_e ($\frac{g}{g}$) - equilibrium swelling, t (min) – time, τ (min) - “rate parameter”.

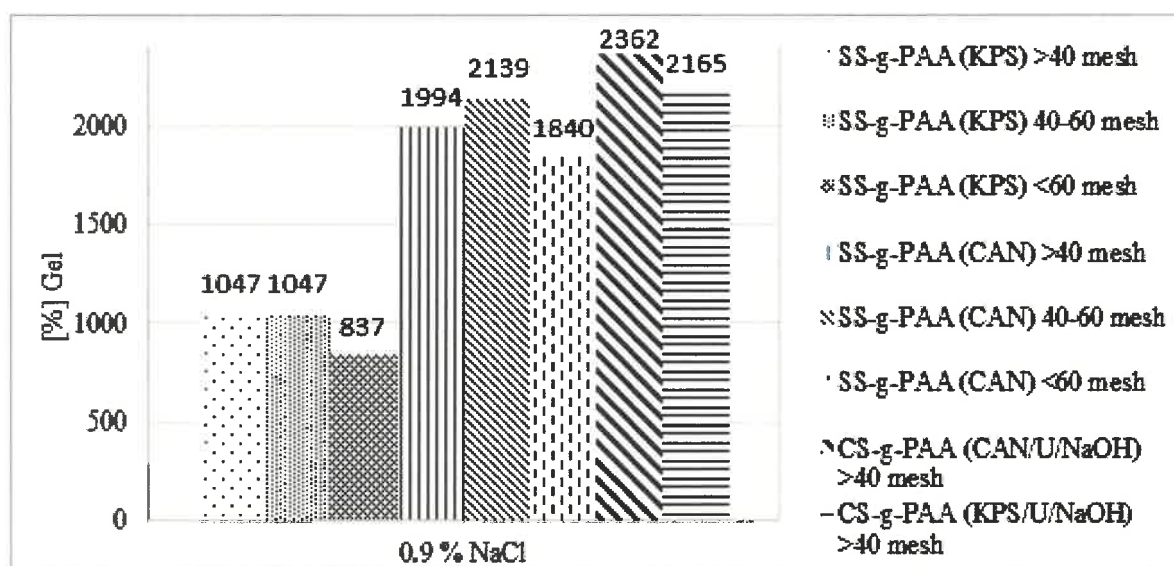
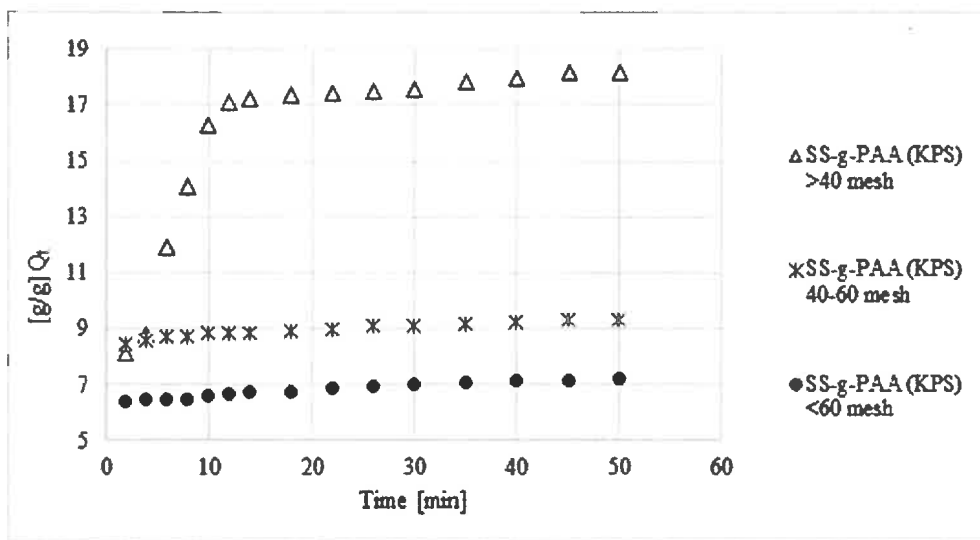
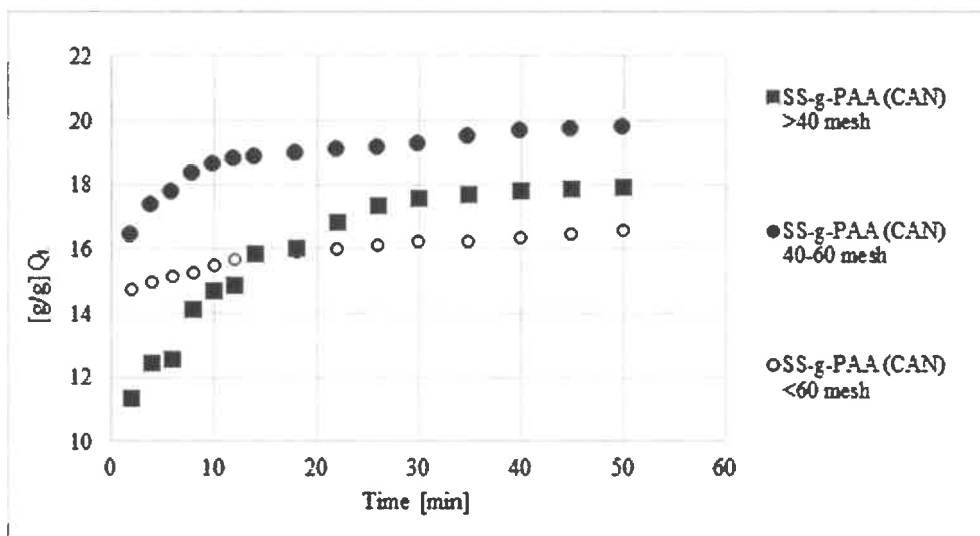


Figure 5. Cont.

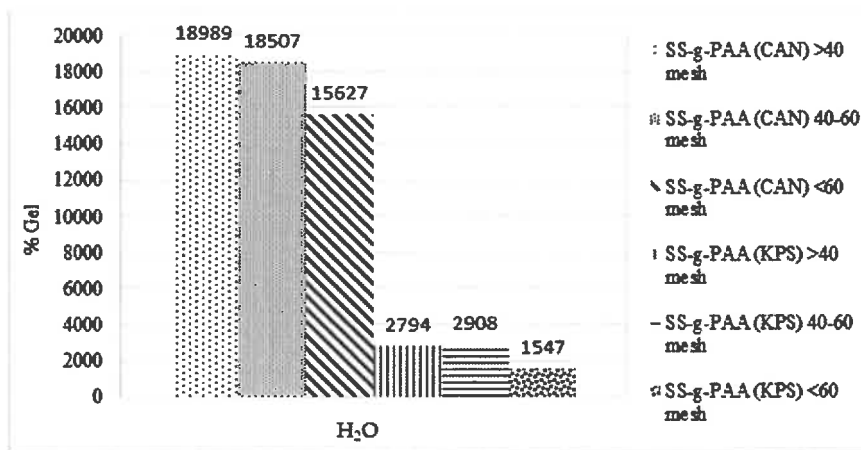


(B)

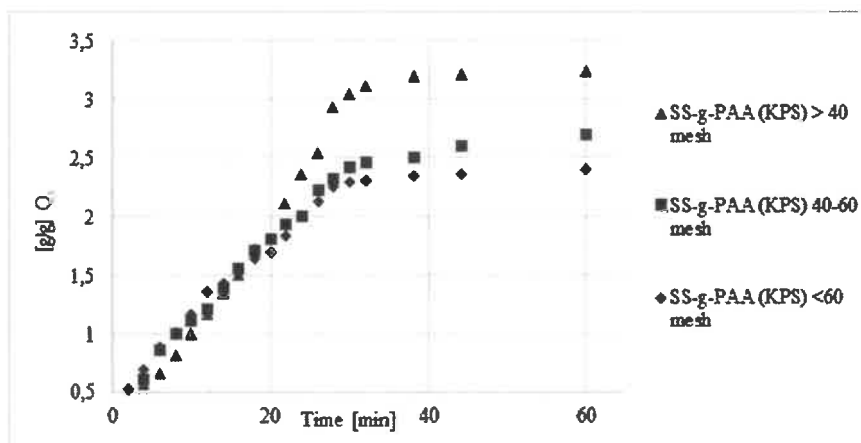


(C)

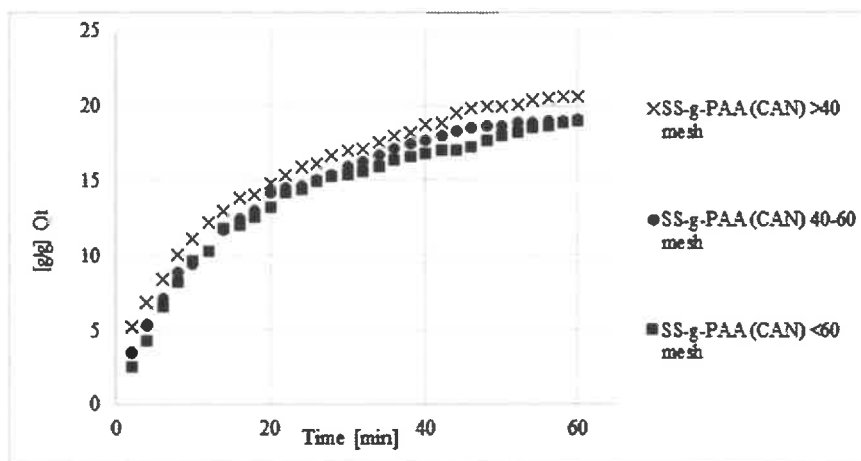
Figure 5. Swelling capacity of superabsorbents in 0.9 wt% NaCl_{aq} solution (A) percentage of gel in all samples, (B) saline absorbency of samples prepared with potassium persulfate in a given time for different grain sizes, (C) saline absorbency of samples prepared with ceric ammonium nitrate in a given time for different grain sizes.



(A)



(B)



(C)

Figure 6. Swelling capacity of superabsorbents in deionized water: (A) percentage of gel in all samples, (B) water absorbency of samples prepared with potassium persulfate in a given time for different grain sizes, (C) water absorbency of samples prepared with ceric ammonium nitrate in a given time for different grain sizes.

Table 4 presents the rate parameters for superabsorbents with different particle sizes. Since τ is a measure of the resistance to water permeation, the lower the τ value, the higher the rate of water uptake will be. The lower the particles size, the higher the rate of water uptake, which is closely related

to superabsorbent surface area to volume ratio. Since the uptake rate depends on the diffusion process it is obvious that the increase of the contact area will improve the diffusion rate [53]. Another important aspect is of structural nature and involves the degree of crosslinking, which influences both the swelling capacity and sorption rate. The crosslinking is important to prevent the polymer dissolution, however a high crosslinking degree makes the polymer more compact and less susceptible to swelling.

Table 4. The rate parameters for superabsorbent with different particle sizes.

τ [min] for SS-g-PAA (KPS)			τ [min] for SS-g-PAA (CAN)		
<60 mesh	40–60 mesh	>40 mesh	<60 mesh	40–60 mesh	>40 mesh
17.04	23.42	30.03	11.83	15.80	18.73

The complex kinetics of SAP swelling is related to a specific interaction between the swelling medium molecules and the polymer side groups and the structural topology of the polymeric 3D network responsible for susceptibility to formation of voids that can be filled with the medium [54].

According to the results presented in this article, hydrogels based on acrylic acid and starch show good absorption properties, high thermal capacity, and reusability. These properties require further improvement, which should be considered in future research works. The presented work includes preliminary studies for a large research project with the main goal of developing a biodegradable superabsorbent for use in the hygiene sector. Low cost, biodegradable properties, and non-toxicity make starch hydrogels attractive subjects of investigation due to their ability to absorb large amounts of water as well as heavy metals and dyes. Hydrogels are widely used in everyday products, although their potential has not yet been fully explored. These materials are known in the market for wound dressings, contact lenses, and hygiene products. Commercial hydrogel products in tissue engineering and drug delivery are still limited, despite numerous publications, projects and patents that have been produced. The high cost of production is a major limitation in the production of the discussed hydrogels on an industrial scale.

There are preliminary studies, so for us the most important conclusion is that the synthesis process should be modified and improved, and a better superabsorbent composition should be developed so that the degree of liquid absorption is much higher.

4. Conclusions

Significant research effort is underway around the world to obtain new materials, that will combine raw material obtained from natural, renewable sources and, biodegradability. This is extremely important for new superabsorbent materials for personal hygiene products such as disposable diapers, which are responsible for serious environmental issues. Several starch-based superabsorbent co-polymers using acrylic acid were prepared by copolymerization via free radical grafting. The syntheses were carried out in different medium including deionized water, sodium hydroxide solutions, and urea solutions. Potassium persulphate and ceric ammonium nitrate (IV) were used as initiators, while hydrophilic *N,N'*-methylenebisacrylamide was used as the crosslinking agent. Comparing the effect of discussed initiators, it can be concluded that the persulfate oxidation capacity is weaker, the reaction rate is lower, the reaction time is longer, and the reaction temperature is higher. FTIR analysis and thermogravimetric analysis revealed that AA monomers were grafted to macromolecular chains of CS or SS. The swelling capacity of hydrogels depends on the concentration of crosslinker (MBA) and the monomer ratio, such that swelling is reduced by increasing the MBA concentration. The decrease in absorption capacity in salt solutions compared to distilled water can be attributed to the effect of screening charge and ion crosslinking for mono and multivalent cations respectively. The obtained results confirmed the assumptions that the smaller the particle size, the faster the liquid absorption rate. Materials synthesized with sodium hydroxide and urea solution showed the best absorption of salty water.

The synthesized materials can be considered as an effective alternative to improve the moisture content of various soils for agricultural use. Moreover, in the future, such materials can be used as ion exchangers to increase their efficiency in wastewater treatment. Efforts to improve the property profile of cross-linked hydrogels are still ongoing, and we hope that the overall performance in terms of water absorption capacity and aqueous solutions will further improve.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4360/12/8/1794/s1>, Figure S1: TGA of *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA), Figure S2: DTA of *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA), Figure S3: TGA of ceric ammonium nitrate (CAN), Figure S4: DTA of ceric ammonium nitrate (CAN), Figure S5: TGA of potassium persulfate (KPS), Figure S6: DTA of potassium persulfate (KPS), Figure S7: TGA of corn starch (CS), Figure S8: DTA of corn starch (CS), Figure S9: TGA of soluble starch (SS), Figure S10: DTA of soluble starch (SS), Figure S11: TGA of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate (SS-g-PAA (KPS)), Figure S12: DTA of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate (SS-g-PAA (KPS)), Figure S13: TGA of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS-g-PAA(12/CAN)), Figure S14: DTA of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS-g-PAA(12/CAN)), Figure S15: TGA of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS(12)-g-PAA(CAN)), Figure S16: DTA of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS(12)-g-PAA(CAN)), Figure S17: TGA of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS-g-PAA (CAN)), Figure S18: DTA of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS-g-PAA (CAN)), Figure S19: TGA of corn starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate, urea and NaOH, Figure S20: DTA of corn starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate, urea and NaOH, Figure S21: TGA of corn starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate, urea and NaOH, Figure S22: DTA of corn starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate, urea and NaOH, Figure S23: FTIR spectra of ceric ammonium nitrate (CAN), Figure S24: FTIR spectra of potassium persulfate (KPS), Figure S25: FTIR spectra of *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA), Figure S26: FTIR spectra of acrylic acid (AA), Figure S27: FTIR spectra of corn starch (CS), Figure S28: FTIR spectra of soluble starch (SS), Figure S29: FTIR spectra of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate (SS-g-PAA/KPS), Figure S30: FTIR spectra of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS-g-PAA(12/CAN)), Figure S31: FTIR spectra of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS(12)-g-PAA (CAN)), Figure S32: FTIR spectra of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS-g-PAA (CAN)), Figure S33: FTIR spectra of corn starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate, urea and NaOH (CS-g-PAA/U/NaOH/CAN), Figure S34: FTIR spectra of corn starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate, urea and NaOH (CS-g-PAA/U/NaOH/KPS), Figure S35: SEM images at 10,000× and 25,000× magnifications of corn starch (CS), Figure S36: SEM images at 200× and 10,000× magnifications of corn starch (CS), Figure S37: SEM images at 200× and 10,000× magnifications of corn starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate, urea and NaOH (CS-g-PAA/U/NaOH/CAN), Figure S38: SEM images at 200× and 10,000× magnifications of corn starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate, urea and NaOH (CS-g-PAA/U/NaOH/KPS), Figure S39: SEM images at 200× and 10,000× magnifications of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate ((SS-g-PAA (CAN)), Figure S40: SEM images at 200× and 10,000× magnifications of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS(12)-g-PAA (CAN)), Figure S41: SEM images at 200× and 10,000× magnifications of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with ceric ammonium nitrate (SS-g-PAA (12/CAN)), Figure S42: SEM images at 200× and 10,000× magnifications of soluble starch-g-poly(acrylic acid) with potassium persulfate (SS-g-PAA/KPS).

Author Contributions: Conceptualization, E.C.; formal analysis, E.C.; visualization, E.C.; investigation, E.C.; methodology, E.C.; project administration, E.C.; resources, E.C.; supervision, J.N.; validation, J.N.; writing—original draft preparation, E.C.; writing—review and editing, J.N. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors. This work was supported by statutory funds of Nicolaus Copernicus University in Toruń, Poland and budget of Plastica Sp. z o. o in Frydrychowo, Poland.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. M Intelligence Global Superabsorbent Polymers Market (Study Period: 2016–2024). Available online: <http://dln.jaipuria.ac.in:8080/jspui/bitstream/123456789/2836/1/GlobalSuperAbsorbentPolymers%28SAP%29Market-Growth%2CTrends%2CandForecast%282016-2024%29.pdf> (accessed on 6 August 2020).
2. Rosiak, J.M.; Ulański, P.; Pajewski, L.A.; Yoshii, F.; Makuuchi, K. Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes. Some remarks and comments. *Radiat. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 161–168. [CrossRef]
3. Rosiak, J.M.; Yoshii, F. Hydrogels and their medical applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* **1999**, *151*, 56–64. [CrossRef]

4. Drury, J.L.; Mooney, D.J. Hydrogels for tissue engineering: Scaffold design variables and applications. *Biomaterials* **2003**, *24*, 4337–4351. [[CrossRef](#)]
5. Bai, X.; Gao, M.; Syed, S.; Zhuang, J.; Xu, X.; Zhang, X.Q. Bioactive hydrogels for bone regeneration. *Bioact. Mater.* **2018**, *3*, 401–417. [[CrossRef](#)]
6. Rabat, N.E.; Hashim, S.; Majid, R.A. Effect of Different Monomers on Water Retention Properties of Slow Release Fertilizer Hydrogel. *Procedia Eng.* **2016**, *148*, 201–207. [[CrossRef](#)]
7. Chen, Y.C.; Chen, Y.H. Thermo and pH-responsive methylcellulose and hydroxypropyl hydrogels containing K₂SO₄ for water retention and a controlled-release water-soluble fertilizer. *Sci. Total Environ.* **2019**, *655*, 958–967. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Mohammadzadeh Pakdel, P.; Peighambaroust, S.J. A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *J. Environ. Manag.* **2018**, *217*, 123–143. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Barakat, M.A.; Sahiner, N. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueous environment. *J. Environ. Manag.* **2008**, *88*, 955–961. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Mahmoud, M.E. Water treatment of hexavalent chromium by gelatin-impregnated-yeast (Gel-Yst) biosorbent. *J. Environ. Manag.* **2015**, *147*, 264–270. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Feng, E.; Ma, G.; Wu, Y.; Wang, H.; Lei, Z. Preparation and properties of organic–inorganic composite superabsorbent based on xanthan gum and loess. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *111*, 463–468. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Pathak, V.M.; Kumar, N. Dataset on the superabsorbent hydrogel synthesis with SiO₂ nanoparticle and role in water restoration capability of agriculture soil. *Data Br.* **2017**, *13*, 291–294. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Zhang, Y.; Wu, F.; Liu, L.; Yao, J. Synthesis and urea sustained-release behavior of an eco-friendly superabsorbent based on flax yarn wastes. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *91*, 277–283. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Zhou, J.; Chang, C.; Zhang, R.; Zhang, L. Hydrogels prepared from unsubstituted cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Macromol. Biosci.* **2007**, *7*, 804–809. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Chang, C.; Duan, B.; Cai, J.; Zhang, L. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 92–100. [[CrossRef](#)]
16. Li, X.; Xu, S.; Pen, Y.; Wang, J. The swelling behaviors and network parameters of cationic starch-g-acrylic acid/poly(dimethyldiallylammonium chloride) semi-interpenetrating polymer networks hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1828–1836. [[CrossRef](#)]
17. Moura, M.J.; Figueiredo, M.M.; Gil, M.H. Rheological study of genipin cross-linked chitosan hydrogels. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3823–3829. [[CrossRef](#)]
18. Kadokawa, J.-I. Ionic Liquid as Useful Media for Dissolution, Derivatization, and Nanomaterial Processing of Chitin. *Green Sustain. Chem.* **2013**, *03*, 19–25. [[CrossRef](#)]
19. Peng, Z.; Peng, Z.; Shen, Y. Fabrication and properties of gelatin/chitosan composite hydrogel. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50*, 1160–1164. [[CrossRef](#)]
20. Chan, A.W.; Whitney, R.A.; Neufeld, R.J. Semisynthesis of a Controlled Stimuli-Responsive Alginate Hydrogel. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 609–616. [[CrossRef](#)]
21. Gattás-Asfura, K.M.; Weisman, E.; Andreopoulos, F.M.; Micic, M.; Muller, B.; Sirpal, S.; Pham, S.; Leblanc, R.M. Nitrocinnamate-functionalized gelatin: Synthesis and “smart” hydrogel formation via photo-cross-linking. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1503–1509. [[CrossRef](#)]
22. Meng, Y.; Ye, L. Synthesis and swelling property of superabsorbent starch grafted with acrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid. *J. Sci. Food Agric.* **2017**, *97*, 3831–3840. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Szepes, A.; Szabó-Révész, P.; Bajdik, J.; Kása, P., Jr.; Neményi, M.; Pap, R.; Kovács, A.J.; Pintye-Hódi, K. Characterization and Utilization of Starches Extracted from Florencia and Waxy Maize Hybrids for Tablet Formulation: Compaction Behaviour and Tablet Properties. *Am. J. Plant Sci.* **2014**, *05*, 787–798. [[CrossRef](#)]
24. Bemiller, J.N. Starch Modification: Challenges and Prospects. *Starch - Stärke* **1997**, *49*, 127–131. [[CrossRef](#)]
25. Jobling, S. Improving starch for food and industrial applications. *Curr. Opin. Plant Biol.* **2004**, *7*, 210–218. [[CrossRef](#)]
26. Siong, K.K.; Amari, N.F.; Yuan, T.C.; Radiman, S.; Yahaya, R.; Yasir, M.S. Preparation, characterization and properties of core-shell cobalt ferrite/polycaprolactone nanomagnetic biomaterials. *Sains Malays.* **2013**, *42*, 167–173.
27. Samaha, S.H.; Essa, D.M.; Osman, E.M.; Ibrahim, S.F. Synthesis and characterization of hydroxyethyl cellulose grafted copolymers and its application for removal of nickel ions from aqueous solutions. *Int. J. Eng. Innov. Res.* **2015**, *4*, 645–653.

28. Sadeghi, M.; Ghasemi, N.; Yarahmadi, M. Synthesis of biosuperabsorbent based on carboxymethylcellulose-g-poly(AcA-co-AN). *Biosci. Biotechnol. Res. Asia* **2011**, *8*, 455–461. [[CrossRef](#)]
29. Article, R.; Neelam, K.; Vijay, S.; Lalit, S. Various Techniques For The Modification Of Starch And The Applications Of Its Derivatives. *Int. Res. J. Pharm.* **2012**, *3*, 25–31.
30. Athawale, V.D.; Lele, V. Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of it's hydrogels. *Carbohydr. Polym.* **1998**, *35*, 21–27. [[CrossRef](#)]
31. Das, P.; Saikia, C.N.; Dass, N.N. Thermal behavior of some homogeneously polymethyl methacrylate (PMMA)-grafted high α -cellulose products. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3471–3478. [[CrossRef](#)]
32. Li, A.; Liu, R.; Wang, A. Preparation of Starch-Graft-Poly(Acrylamide)/Attapulgitte Superabsorbent Composite. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**. [[CrossRef](#)]
33. Xiao, X.; Yu, L.; Xie, F.; Bao, X.; Liu, H.; Ji, Z.; Chen, L. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. *Chem. Eng. J.* **2017**, *309*, 607–616. [[CrossRef](#)]
34. Liu, T.; Qian, L.; Li, B.; Li, J.; Zhu, K.; Deng, H.; Yang, X.; Wang, X. Homogeneous synthesis of chitin-based acrylate superabsorbents in NaOH/urea solution. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94*, 261–271. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Dragan, E.S.; Apopei, D.F. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes. *Chem. Eng. J.* **2011**, *178*, 252–263. [[CrossRef](#)]
36. Pourjavadi, A.; Harzandi, A.M.; Hosseinzadeh, H. Modified Carrageenan. 6. Crosslinked Graft Copolymer of Methacrylic Acid and kappa-Carrageenan as a Novel Superabsorbent Hydrogel with Low Salt- and High pH-Sensitivity. *Macromol. Res.* **2005**, *13*, 483–490. [[CrossRef](#)]
37. Kizil, R.; Irudayaraj, J.; Seetharaman, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 3912–3918. [[CrossRef](#)]
38. Sharma, R.K.; Chauhan, G.S. Synthesis and characterization of graft copolymers of 2-hydroxymethyl methacrylate and some commoners on to extracted cellulose for use in separation technologies. *BioResources* **2009**, *4*, 986–1005. [[CrossRef](#)]
39. Lee, J.; Park, S.; Roh, H.G.; Oh, S.; Kim, S.; Kim, M.; Kim, D.; Park, J. Preparation and characterization of superabsorbent polymers based on starch aldehydes and carboxymethyl cellulose. *Polymers* **2018**, *8*, 605. [[CrossRef](#)]
40. Pathania, D.; Sharma, R.; Kalia, S. Graft copolymerization of acrylic acid onto gelatinized patato starch for removal of metal ions and organic dyes from aqueous system. *Adv. Mater. Lett.* **2012**, *3*, 259–264. [[CrossRef](#)]
41. Chen, J.; Blevins, W.E.; Park, H.; Park, K. Gastric retention properties of superporous hydrogel composites. *J. Control. Release* **2000**, *64*, 39–51. [[CrossRef](#)]
42. Chen, J.; Park, K. Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites. *J. Control. Release* **2000**, *65*, 73–82. [[CrossRef](#)]
43. El-mohdy, H.L.; Hegazy, E.S.; El-rehim, H.A.A. Characterization of starch/acrylic acid super-absorbent hydrogels prepared by ionizing radiation. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2006**, *43*, 1051–1063. [[CrossRef](#)]
44. Elomaa, M.; Asplund, T.; Soininen, P.; Laatikainen, R.; Peltonen, S.; Hyvärinen, S.; Urtili, A. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, ¹H NMR and TGA/IR. *Carbohydr. Polym.* **2004**. [[CrossRef](#)]
45. Athawale, V.D.; Lele, V. Thermal Studies on Granular Maize Starch and its Graft Copolymers with Vinyl Monomers. *Starch-Stärke* **2000**, *52*, 205–213. [[CrossRef](#)]
46. Kowalski, G.; Kijowska, K.; Witczak, M.; Kuterasiński, Ł.; Łukasiewicz, M. Synthesis and Effect of Structure on Swelling Properties of Hydrogels Based on High Methylated Pectin and Acrylic Polymers. *Polymers* **2019**, *11*, 114. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Pourjavadi, A.; Farhadpour, B.; Seidi, F. Synthesis and investigation of swelling behavior of new agar based superabsorbent hydrogel as a candidate for agrochemical delivery. *J. Polym. Res.* **2009**, *16*, 655–665. [[CrossRef](#)]
48. Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press: Ithaca, NY, USA, 1954; pp. 555–556. [[CrossRef](#)]
49. Lanthong, P.; Nuisin, R.; Kiatkamjornwong, S. Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *66*, 229–245. [[CrossRef](#)]
50. Sigurdarson, J.J.; Svane, S.; Karring, H. The molecular processes of urea hydrolysis in relation to ammonia emissions from agriculture. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2018**, *17*, 241–258. [[CrossRef](#)]

51. Omidian, H.; Hashemi, S.A.; Sammes, P.G.; Meldrum, I. A model for the swelling of superabsorbent polymers. *Polymer (Guildf)* **1998**. [[CrossRef](#)]
52. Pourjavadi, A.; Mahdavinia, G.R. Superabsorbency, pH-sensitivity and swelling kinetics of partially hydrolyzed chitosan-g-poly(acrylamide) hydrogels. *Turkish J. Chem.* **2006**, *30*, 595–608.
53. Omidian, H.; Hashemi, S.A.; Sammes, P.G.; Meldrum, I. Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity). *Polymer (Guildf)* **1999**, *40*, 1753–1761. [[CrossRef](#)]
54. Davis, C.R.; Kelly, S.L.; Erk, K.A. Comparing laser diffraction and optical microscopy for characterizing superabsorbent polymer particle morphology, size, and swelling capacity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 1–10. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Czarnecka E., Nowaczyk J., *Swelling Properties of Biodegradable Superabsorbent Polymers*, Sustainable Chemical Engineering 2020, 2, 1-7.

Research Article

Swelling Properties of Biodegradable Superabsorbent Polymers

Elżbieta Czarnecka^{*}, Jacek Nowaczyk

Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, 87-100 Toruń, Poland
E-mail: elzbieta.czarnecka@tzm-global.com

Received: 30 September 2020; Revised: 9 December 2020; Accepted: 10 December 2020

Abstract: The size of the global market for biodegradable superabsorbent materials has been estimated at USD 120.64 billion. It is expected to register Compound Annual Growth Rate (CAGR) at 6.2% in 2018-2025. Superabsorbent polymers (SAP) are most frequently used in the hygiene products industry in the form of non-biodegradable poly (sodium acrylate). Most personal care products end up in landfills where decomposition times are estimated to be up to half a thousand years due to the synthetic polymers. Simple replacement of poly (sodium acrylate) with biodegradable superabsorbent polymer is a challenging task that includes several stages of scientific investigation. In this paper, the sorption of water and electrolyte solutions are discussed. Biodegradable superabsorbent polymers were obtained from polysaccharides, while a proportionally varying amount of the cross-linking agent was used. The absorption properties of deionized water and sodium salt solution were tested and the influence of polymer drying was discussed. The superabsorbent polymers were dried as follows: dM1-the sample was frozen at -20°C for 48 hours and was dried in vacuum (10^{-2} Tr) at room temperature for 48 hours; dM2-the sample frozen to -200°C for 2 hours and was vacuum (10^{-2} Tr) dried at room temperature for 48 hours; dM3-the sample was dried in a vacuum dryer (~10 Tr) at 50°C for 24 hours, dM4-the sample was frozen to -80°C for 24 hours and then freeze dried for 78 hours.

Keywords: biodegradable superabsorbent polymer, swelling properties, sodium chloride solution, distilled water

1. Introduction

The size of the global market for biodegradable superabsorbent materials has been estimated at USD 120.64 billion. It is expected to register CAGR at 6.2% in 2018-2025.¹ The increase in demand for disposable diapers, incontinence products for adults and hygiene products for women is expected to fuel the development.²

Superabsorbent polymer (SAP) is a special class of polymers with three-dimensional hydrophilic networks that retain and absorb large amounts of aqueous solution or water. While the swelling or absorption capacity of hydrogels in water is less than 100% (1 g/g), SAP can absorb much larger amounts of water from 1000 to even 100000% (10-1000 g/g).³ Superabsorbent materials are one of the key products used in the production of baby diapers. Poly (itaconic acid), polysaccharides, polyacrylamide and poly (vinyl alcohol) are the main product segments because they have excellent absorption rates and biocompatibility as well as easy degradation. Usually, when polymers are removed in the wild, they remain degraded for a long time. One solution to this polymer problem after use is to develop biodegradable polymers. Biodegradable polymers can ultimately be biodegradable by microorganisms in the natural environment to carbon

dioxide (CO₂) and water (H₂O). Various types of biodegradable plastics have been developed.⁴

The swollen superabsorbent polymer is considered to be in thermodynamic equilibrium with its environment. The important factor defining its efficiency is the capacity of the polymer network to contain the external solution. This feature is directly related to the equilibrium degree of swelling. In the swelling abilities of polymer networks crucial role play topological barriers such as cross-links, branches, and crystallites present in the network. The density of these barriers influences the swelling properties on one hand and the diffusion coefficients of solute components on the other. It is common knowledge now, that the equilibrium degree of swelling of the polymer network decreases as the cross-linking density increases. This is accompanied by a decrease in the value of apparent diffusion coefficients in the system. In other words, increasing the cross-linking density will decrease both the solute capacity of the superabsorbent polymer and the swelling rate.

The aim of the recent study concerns the investigation of the physical properties of biodegradable superabsorbent polymer related to different post-synthesis treatment. In general, obtained through synthesis the polymer was exactly the same but it occurred that a simple process such as drying can highly influence the swelling properties of the end product. In this context, four different drying techniques have been applied. In the following, the reader will find the detailed description of drying applied to polymers consisting of polysaccharides cross-linked with natural crosslinker.

Recently, much emphasis has been placed on reducing the amount of production and the impact of synthetic polymers on the natural environment. Many laws have been introduced to reduce carbon dioxide emissions into the atmosphere, which is to force entrepreneurs to change their sustainable development policy. Hygienic products consist of a comfortable, flexible and thin layer of various types of synthetic polymers at the expense of biodegradable properties. The products are becoming thinner due to the use of poly (sodium acrylate). In the article, we investigate the swelling properties of a biodegradable and natural polymer-based alternative to synthetic superabsorbent polymers. The replacement of synthetic polymers in this application seems inevitable to reduce the environmental impact of hygiene products.

2. Research methodology

The detailed description of biodegradable superabsorbent polymers synthesis is recently encrypted and can't be given in full detail. In the course of this study, four SAP polymers based on polysaccharide molecular skeleton were obtained from starch (St) and chitosan (Ch) substrates. The polymers differ in the content of the biobased crosslinker used in the synthesis. As a reference material, interpenetrating network (IPN) hydrogel of Ch and St without crosslinker was taken as (Polymers E). The polymer samples denoted with consecutive capital letters A to D represent polymers with different crosslinker content explained in Table 1. The effectiveness of crosslinking was studied by means of IR spectroscopy. Crosslinking bridges give a unique new band at about 1700 cm⁻¹.⁵ The band is not present in the Polymer E spectra and its intensity increases with the crosslinking degree. It is shown in Figure 1 and selected data are gathered in Table 1.

Table 1. Description of investigated polymer samples

Sample code	Amount of crosslinker (g per g of polymer)	Location of $\nu_{\text{C=O/NH}}$ band (cm ⁻¹)	Intensity of $\nu_{\text{C=O/NH}}$ band (a.u.)
A	0.02	1715	0.0016
B	0.03	1705	0.0034
C	0.04	1702	0.0058
D	0.05	1700	0.0085
E	0.00	-	-

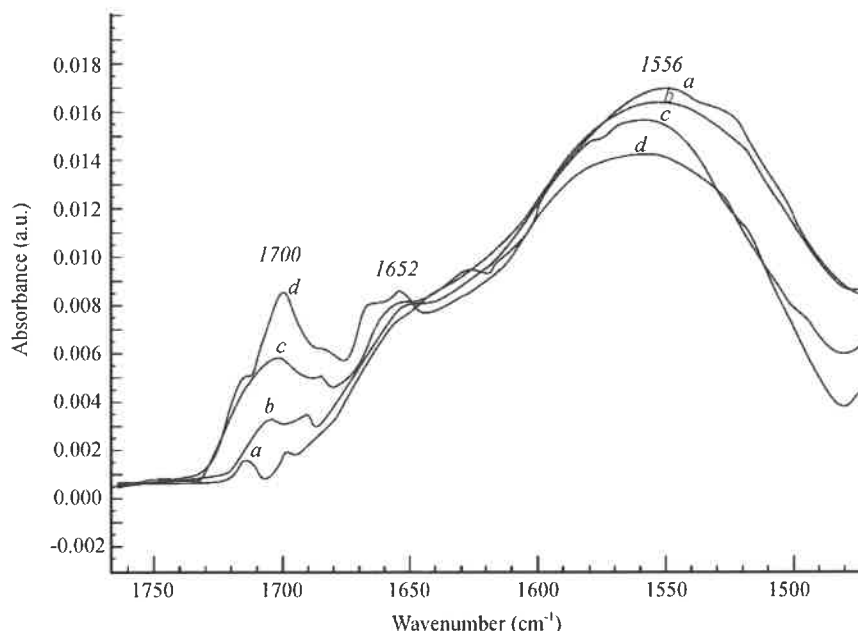


Figure 1. FTIR spectra of polymer samples obtained with different amount of crosslinking agent: 2% (a), 3% (b), 4% (c) and 5% (d)

Polymers were synthesized in aqueous solution and then precipitated from reaction mixture with acetone, followed by rinsing with deionized water and then ethyl alcohol. The resulting material was split into four batches and introduced to four different drying routes. In the first drying method (abbreviated as dM1) the sample was placed in a freezer and kept at -20°C for 48 hours, then transferred to a vacuum chamber under pressure 10^{-2} Tr where it was left to dry over CaCl_2 at room temperature for 48 hours. The second method (dM2) was similar to the first except the sample was frozen using liquid nitrogen and transferred to a vacuum chamber directly from the nitrogen bath. In the third method (dM3) a sample liberated from the reacting mixture after purification was dried in a vacuum dryer ($p = 10$ Tr) at 50°C for 24 hours. In the fourth method (dM4) the sample was frozen to -80°C for 24 hours and then placed in a freeze dryer for 78 hours.

Samples of the synthesized polymer material were structurally identified by means of Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR). In the recorded spectra, specific bands reflecting the degree of crosslinking were found. The fragment of IR spectra, showing the region of most significant changes caused by the crosslinker is shown in Figure 1. The spectra for the intensity considerations were standardized taking the band at 1371 cm^{-1} corresponding to amine-like C-N stretching vibrations overlapping with CH_3 symmetrical deformations (1370 and 1430 cm^{-1}) that do not undergo changes during synthesis.⁵

The swelling was studied by means of absorption of water and aqueous 0.9% wt. NaCl solution. Polymer samples that were dried using different methods were tested using the "Tea-bag method". For the swelling test, bags were produced from two 70×150 mm sheets of a 270-mesh tissue paper. The bags before use were stored in a desiccator under silica gel. For the absorption test, a polymer sample (0.1000 ± 0.01 g), stored after drying in a desiccator under silica gel for at least 10 days, was closed inside the bag sealed along the fourth edge. The bag containing the sample was weighed and then placed in the testing liquid (H_2O or NaCl solution) for 24 hours. Afterwards, the bag was removed from the liquid, it was allowed to hang for about 0.5 min and then placed on a piece of filtrating paper to remove the excess liquid before being weighed again.⁶ The liquid absorption was calculated as equilibrium sorption capacity (ESC) defined by mass of liquid in grams per 1 g of dry polymer according to the equation:

$$ESC \text{ [g / g]} = \frac{W_i - W_e - W_d}{W_d}$$

where: W_i is the weight of the wet sample and bag, W_e is the weight of the dry bag, and W_d is the weight of the dry polymer sample obtained by the given drying method.

3. Results and discussion

Samples A to D shown to be superabsorbent samples, where the content of the cross-linking agent increases proportionally, while sample E is reference non-crosslinked hydrogel. Actually, sample E consists of a mixture of two bio-based hydrogels crosslinked physically by intermolecular interactions and chains entangling. The swelling behavior of a superabsorbent polymer is influenced by various factors, such as the presence of hydrophilic group, the elasticity of polymer network, the size, the nature of polymer network, crosslinking density, the composition of the absorbent, the surface area and pH and temperature of the swelling medium.⁷ Crosslinking is necessary to form a superabsorbent polymer in an aqueous environment and to prevent the breakdown of the hydrophilic polymer chains. According to the data in Table 1, crosslinker concentration in synthetic mixture corresponds to a degree of crosslinking in the resulting polymer. The influence of crosslinking degree on the water absorbency expressed as ESC was examined in the context of different drying techniques. As it could be foreseen, the increase in the crosslinking degree causes the drop of ESC in all studied samples. The trend is seen in the data collected in Table 2. The increase of crosslinking degree leads to a decrease of the volume of free space between the polymer chains⁸ and, in consequence, less solvent can be contained in the polymer matrix. On the other hand, sample E composed of the mixture polymer chains that are not bounded by crosslinker shows the lowest ESC which seems to be in contrary to the expected trend.^{7,9} However, sample E contains physical kinds of crosslinks, which although weaker occur more frequently along the chains. In consequence, the material in sample E has different swelling characteristics.

Table 2. Water equilibrium sorption capacity (ESC)

Sample Characteristics	Sample	ESC in water [g/g]				
		A	B	C	D	E
Frozen to -20°C and vacuum (10 ⁻² Tr) dried	dM1	121.9	73.3	116.9	68.1	32.6
dried in a vacuum oven	dM2	121.9	119.6	112.0	105.6	51.5
Frozen to -200°C and a vacuum (10 ⁻² Tr) dried	dM3	214.0	212.6	210.1	208.3	158.9
Dried in a freeze dryer at -80°C	dM4	251.4	235.7	204.9	196.4	99.9

The data in Table 2 can be interpreted in the context of gel chemistry. In the case of non-crosslinked material, the structure of the polymeric chains is loose and does not support stable solute absorbency. Binding chains in a more compact structure triggers the gel formation ability and so the solute absorbency. This ability increases with stabilization of the structure by crosslink bridges, however at some point further crosslinking results in decrease in space available for solute in polymers 3D matrix.

Another aspect, crucial for the aim of this study is the influence of post-reaction treatment on solute absorbency. In the case of water ESC, the smallest values were found for the dM1 method, the values are close to those obtained for method dM2 in common vacuum dryer and vacuum oven. Apparently, freezing the samples with liquid nitrogen (dM3) or dry ice (dM4) yield significantly higher ESC characteristics.

Looking for a relevant superabsorbent polymer for industry (agriculture, hygiene products), it is necessary to investigate the absorption properties not only in pure water but also in salt solutions. Ions present in the electrolyte solution interact with the ionogenic groups in the polymer backbone and this has a significant impact on the swelling properties. In our study, we have investigated the swelling of studied superabsorbent polymers in solution mimicking body fluids (0.9% NaCl solution), the results are shown in Table 3.

A screening effect of the additional cations from the salt solutions caused a non-efficient anion-anion electrostatic repulsion. This led to the reduction of the osmotic pressure difference between the hydrogel network and the external solution.^{10,11} And then, the decreasing swelling driving force induced a decrease in the water absorbency. The combination of additional effects including osmotic pressure and ionic interactions inside the SAP cavities disturb

the unequivocal relationship between the degree of crosslinking and 0.9% NaCl_{aq} ESC. A general conclusion can be drawn from the data in Table 3 is that the highest ESC values reveal samples dried in a vacuum freeze dryer (dM4). This method makes it possible to increase the space availability for solvent particles and the contact area between the polymer layer and the solvent which causes the swelling of the polymer chains. The materials dried in a vacuum dryer shows the lowest ESC values, which may be caused by treatment in elevated temperature (50°C). This conclusion corresponds with the observations of the characteristics of water absorbency. It can be explained by the fact that deep freezing of the polymer after synthesis results in the formation of ice microcrystals in the polymer network. When ice is evaporated by sublimation in vacuum the material preserves the cavities formed by ice crystals and is capable of containing more solute in the gel (higher ESC). On the contrary, then the water present in the polymer matrix evaporates while in liquid state, it gradually decreases the volume of liquid clusters and cavities filled with it continuously subside. Consequently, the polymer chains approach and more inter-chain interactions may build up physical crosslinking that is further difficult to break by subsequent water sorption. Comparing our finding to corresponding results obtained for purely synthetic polymers it noteworthy to mention the data published by Castrillon N., Echeverria M., Fu H. et al.¹² In the case of “Sodium polyacrylate”, they have obtained ESC from 100 to 1000 g.g⁻¹ of deionized water absorption. On the other hand, for “Gellan gum with Jeffamine”, a value of 77 to 145 g.g⁻¹ was achieved for deionized water, while for “PGA with L-lysine” deionized water absorption was in the range from 900 to 2750 g.g⁻¹. These are polymers that could be used in hygiene products, i.e. the industry that interests us the most. Guan H., Li J., Zhang B. et al.¹³ developed a biodegradable polymer containing cellulose, acrylic acid and acrylamide as monomers, Span-80 as a dispersant and potassium persulfate as initiator. The maximum absorption rate for salt water and water reached 72.48 g.g⁻¹ and 706.14 g.g⁻¹, respectively. After modification with various cross-linking agents, the superabsorbent polymer achieved higher water absorption results ranging from 836 to 903 g.g⁻¹. Referring to the publications of other scientists and their data on the absorption properties of their superabsorbent polymers, it can be seen that the results of the swelling properties of our polymer samples are rather typical for bio-based superabsorbent polymers.

Table 3. Electrolyte solution equilibrium sorption capacity (ESC)

Sample Characteristics	Sample	ESC in 0.9% NaCl _{aq} [g/g]				
		A	B	C	D	E
Frozen to -20°C and vacuum (10 ⁻² Tr) dried	dM1	34.7	34.3	29.5	28.7	25.4
dried in a vacuum oven	dM2	21.6	205.4	19.9	184.6	12.3
Frozen to -200°C and a vacuum (10 ⁻² Tr) dried	dM3	34.8	32.5	29.9	274.5	18.6
Dried in a freeze dryer at -80°C	dM4	45.9	432.1	409.5	395.5	28.6

The material porosity and the swelling capacity are not always directly correlated with each other; however, the microarchitecture of the porous network can play a significant role in controlling water sorption by the superabsorbent polymer.¹⁴ Increasing the number and size of the pores increases the volume of the absorbed liquid (Figure 2). It also depends on the number of interconnections of individual channels and the shape of the pores. The maximum degree of swelling for cross-linked hydrogels is obtained in deionized water, since increasing the ionic strength of a solution minimizes the repulsion between functional groups by screening negative charges. The degree of swelling is significantly reduced in presence of salts. A less porous scaffold would present a lower swelling ratio.^{15,16} It can be concluded that the samples prepared without the use of vacuum were compact, hard, without microporosity, while those in which a vacuum dryer or freeze dryer was used were characterized by increased volume, lightness, “meringue” structure and high porosity.

The adsorption process takes place on the adsorbent/adsorbate surface and the interactions between the components are complex processes through ion exchange and chelation between ionized and non-ionized functional groups of the

superabsorbent and positively charged metal ions.¹⁷ Before reaching equilibrium conditions, adsorption takes place in three stages: external diffusion, intramolecular diffusion and adsorption. In order to determine the predominant adsorption step, an intramolecular diffusion model can be used to describe the adsorption process. In kinetic studies, the sorption of metal ions in hydrogels follows a pseudo-second order model, which indicates that chemical sorption is the rate controlling step.¹⁸ Chemical sorption is characterized by valence forces resulting from the sharing and exchange of electrons between the superabsorbent and metal cations. Ions with a larger radius of ions generate more electrostatic interactions with adsorbing materials because they are more electropositive and more difficult to diffuse than structures with smaller pores.¹⁹

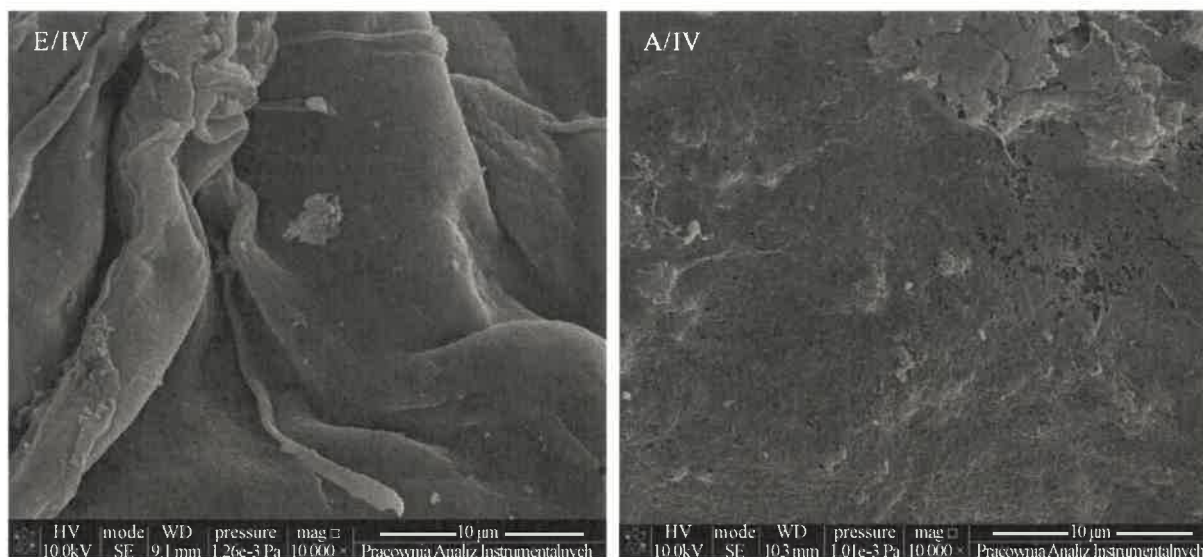


Figure 2. Porosity of sample E (without crosslinking agent) and sample A (containing the smallest amount of crosslinking agent) both dried using dM4 method

4. Conclusions

In the case of hydrogel, superabsorbent polymers post-synthetic drying is crucial for the sorption characteristics of the material. It was shown that the best drying methods include freezing of water contained inside the polymer network and its further sublimation. The porosity largely depends on the size of the ice crystals inside the frozen channels, so it can be concluded that when ice sublimation occurs more rapidly at a lower freeze pressure, the internal structure of the scaffolds is more open. During the drying step, the rate of sublimation can be influenced by two parameters: the ambient temperature and the pressure in the chamber facilitate sublimation by controlling the thermal transfer between the frozen product and the environment.²⁰ The higher is the pressure applied during drying, the longer is the sublimation process, which leads to the formation of a network of smaller pores. This conclusion is in line with the results of the swelling experiments.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors. This work was supported by statutory funds of Nicolaus Copernicus University in Toruń, Poland and budget of Plastica Sp. z o. o in Frydrychowo, Poland.

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] Santos, R.V.A.; Costa, G.M.N.; Pontes, K. V. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27*, 1861-1877.
- [2] Paulino, A.T.; Davi, M.F.T.; Rubira, A.F.; Edvani, C. *Eur. Polym. J.* **2015**, *72*, 365-385.
- [3] Zohuriaan-mehr, M.J.; Kabiri, K. *Iran. Polym. J.* **2008**, *17*, 451-477.
- [4] Toma, H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2193-2221.
- [5] Bruice, P.Y. *Org. Chem.* **2011**, *2620*, 16-17.
- [6] Meng, Y.; Ye, L. *J. Sci. Food Agric.* **2017**, *97*, 3831-3840.
- [7] Yang, X.; Liu, Q.; Chen, X.; Yu, F.; Zhu, Z. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *73*, 401-408.
- [8] Pourjavadi, A.; Mahdavinia, G.R. *Turkish J. Chem.* **2006**, *30*, 595-608.
- [9] Li, X.; Xu, S.; Pen, Y.; Wang, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1828-1836.
- [10] Ali, P.; Rouhollah, S.; Ghasem, R.B. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **2010**, *29*, 113-123.
- [11] Li, X.; Xu, S.; Wang, J.; Chen, X.; Feng, S. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 688-693.
- [12] Castrillon, N.; Echeverria, M.; Fu, H.; Roy, A.; Toombs, J. *Super Absorbent Polymer Replacement for Disposable Baby Diapers*; Technical Report for ME223 Commodity Polymer Project I: University of California, Berkeley, 2019.
- [13] Guan, H.; Li, J.; Zhang, B.; Yu, X. *J. Polym.* **2017**, *2017*, 8.
- [14] Li, M.; Mondrinos, M.J.; Chen, X.; Gandhi, M.R.; Ko, F.K.; Lelkes, P.I. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *79*, 963-973.
- [15] Peng, Z.; Peng, Z.; Shen, Y. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50*, 1160-1164.
- [16] Van Vlierberghe, S.; Cnudde, V.; Dubruel, P.; Masschaele, B.; Cosijns, A.; De Paepe, I.; Jacobs, P.J.S.; Van Hoorebeke, L.; Remon, J.P.; Schacht, E. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 331-337.
- [17] Astrini, N.; Anah, L.; Haryadi, H.R. *Macromol. Symp.* **2015**, *353*, 191-197.
- [18] Zarghami, Z.; Akbari, A.; Mohammad, A.; Ali, M. *Bioresour. Technol.* **2016**, *205*, 230-238.
- [19] Güçlü, G.; Al, E.; Emik, S.; Iyim, T.B.; Özgümüş, S.; Özyürek, M. *Polym. Bull.* **2010**, *65*, 333-346.
- [20] Boyan, B.D.; Hummert, T.W.; Dean, D.D.; Schwartz, Z. *Biomaterials* **1996**, *17*, 137-146.

Czarnecka E., Nowaczyk J., *Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid*, International Journal of Molecular Sciences, 2021 Apr 21;22 (9):4325. doi: 10.3390/ijms22094325.



Article

Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid

Elżbieta Czarnecka ^{1,2,*} and Jacek Nowaczyk ¹

¹ Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, 7 Gagarina Street, 87-100 Toruń, Poland; jacek.nowaczyk@umk.pl

² Plastica Sp. z o.o., Frydrychowo 55, 87-410 Kowalewo Pomorskie, Poland

* Correspondence: elzbieta.czarnecka@tzm-global.com

Abstract: Three polymers with excellent absorption properties were synthesized by graft polymerization: soluble starch-g-poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate), poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide), poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid). Ammonium persulfate and potassium persulfate were used as initiators, while *N,N'*-methylenebisacrylamide was used as the crosslinking agent. The molecular structure of potato and soluble starch grafted by synthetic polymers was characterized by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The morphology of the resulting materials was studied using a scanning electron microscope (SEM). Thermal stability was tested by thermogravimetric measurements. The absorption properties of the obtained biopolymers were tested in deionized water, sodium chroma solutions of various concentrations and in buffer solutions of various pH.

Keywords: semi-interpenetrating network hydrogel; biomaterial; superabsorbent polymer; hydrogel; graft copolymerization



check for updates

Citation: Czarnecka, E.; Nowaczyk, J. Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 4325. <https://doi.org/10.3390/ijms22094325>

Academic Editor: Raju Adhikari

Received: 8 March 2021

Accepted: 19 April 2021

Published: 21 April 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In 1976, the United States Department of Agriculture introduced polymers with water absorbency called superabsorbent polymers (SAPs) [1], which have found wide application in many industries including: gardening, agriculture, cosmetics, controlled drug release, hygiene products, and wastewater treatment [2,3]. These extraordinary polymer materials consist of weakly cross-linked chains having hydrophilic moieties, allowing them to retain water up to thousands of times their own weight [4]. Most of the SAPs industrially available are produced from synthetic polymers, mostly by the copolymerization of vinyl monomers specifically including acrylic or methacrylic acid derivatives [3]. Therefore, the market of SAPs is dominated by petroleum-based synthetic polymers having a long decomposition time, which inflicts a negative impact on the environment [5].

The vast majority of SAPs produced recently are used in disposable products and subsequently dumped in landfills or utilized by incineration; in both cases they are not safe for ecosystems [6]. Nowadays, many people care about their own physical and mental health, thus they become increasingly aware of environmental protection and the diversified development of natural resources. Consequently, the industry tends to deliver more ecological and biodegradable products in order to fulfill consumers' expectations. The increasing interest in the polysaccharides as an excellent renewable raw material fits this trend. Polysaccharides have more advantages; they are cheap, nontoxic biodegradable, and easy to modify. However, in the field of SAPs polysaccharides did not meet the requirements in terms of absorption and mechanical properties [7]. For this reason, a lot of

research effort had been employed both in academic and industrial institutions to solve the problem [8].

There has been a lot of research on the chemical modification and cross-linking of cellulose. However, starch modification was also tested with various synthetic monomers, e.g., acrylic acid [9–15], acrylamide [16–18], methacrylamide [19,20], acrylonitrile [21], vinyl alcohol [22], 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid [23,24], styrene [25], vinylimidazole [26].

Starch is a very popular source material for the production of biodegradable goods and for years was an important subject of research [27]. It is the second most abundant natural carbohydrate with many advantages including low price, nontoxicity, ease of chemical modification and processability. Obtained from renewable sources such as potato, corn, wheat and rice and capable of being processed in water-based solvents, starch is definitely a green material considered as a potential alternative to some petroleum-based polymers [28]. Morphologically, starch consists of nearly spherical granules of diameter between 1 and 150 μm . Chemically, it is composed of two similar polysaccharides—amylose and amylopectin—both built of glucose rings connected by α -glycoside bonds. The former forms mostly linear chains composed of α -D-(1–4) glucan units. In contrast, amylopectin is a highly branched version of α -D-(1–4) glucan chains linked together with α -D-(1–6) glycosidic linkages at branch points. Starch is completely soluble in water above 130° and in alkali solutions at lower temperatures. The rapid cooling of concentrated starch solutions results in formation of hydrogel, while slow cooling of dilute solutions can lead to crystallization of amylose components. Long amylose chains as well as long amylopectin branches can crystallize, adopting helical conformation with hydrophilic core and helix twist formed of about six glucose units. Strong hydrogen bonding between glucose OH groups from neighboring chains or chain segments prevents the polymer from easy swelling and dissolution. Dry starch granules absorb little water, retaining their initial crystallinity and hydrogen bonding structure. It requires significantly elevated temperature to loosen the compact basic structure and let the solvent inside granules. Therefore, starch gelation occurs in high temperatures when the interchain forces are weakened enough to allow water molecules to penetrate the interchain space. As a result, nonmodified starch cannot be used as an efficient water absorbent.

Despite the abovementioned drawbacks, starch still remains in the hot-spot of scientific interest as a promising biodegradable absorbent polymer. The main reason is the ease of the chemical modification of starch, allowing researchers to tailor its properties according to specific needs. In the case of superabsorbents, the polymer is expected to easily absorb high amounts of water and water-based solutions at room temperature. Other requirements are the preservation of a shape—in other words, a polymer cannot dissolve in the solvent releasing fluids. To change starch into such a material it is necessary to modify its chemical structure to facilitate the penetration of the interchain space by the water molecules. Polysaccharides are modified in this direction by grafting hydrophobic side-chains to the carbohydrate main chain. The technique has been extensively studied in the case of cellulose [29]; however, recently one can also find numerous studies of starch modification [30]. Another approach employs the formation of an interpenetrating network (IPN) of starch and nonionic or ionic hydrogel [31]. Recently semi-interpenetrating network hydrogels (SIPNH) are often studied as a combination of both previous approaches [32].

In the present study, we investigated the synthesis and usefulness of the modification of starch in order to obtain a semi-interpenetrating network hydrogel utilizing graft copolymerization of acrylic acid (AA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), acrylamide (AM), and/or 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) for starch backbones. Additionally, we studied the effect of poly(vinyl alcohol) (PVA) addition. The polymerization of acrylic acid [33] and acrylamide [34] leads to formation of hydrophilic chains, improving the water absorption properties of the system [35]. Linear poly(vinyl alcohol) possesses a flexible structure, excellent permeability of fluids, and low interfacial tension [36,37] due to the presence of the hydroxyl pendant groups. PVA has many advantages, such as including good swelling capacity and nontoxicity; however, it forms unstable hydrogels because their structure is maintained by weak hydrogen bonds [38]. Nevertheless, PVA was found to be a good additive to other, more stable hydrogels, improving their sorption effectiveness. Typically, adding PVA to other water swollen polymers led to the formation of IPN hydrogel.

In the present study, we have achieved the synthesis and characterization of the three starch-based superabsorbents schematically depicted in Figure 1. The schemes presented represent possible reaction products based on the literature. One is a crosslinked graft copolymer of starch modified with AA and HEMA (Figure 1A). The second comonomer was used to increase the hydrophilicity of the resulting network [20]. The other two schemes are of SIPNH type superabsorbent materials with graft-modified starch as the main component and PVA as a linear hydrophilic counterpart. Similar studies have already been published but mostly in the context of the synthesis route. In our study, we have undertaken the effort to investigate and compare three different gel systems. Although the methods of starch modification with acrylic monomers are known in the literature, the products usually suffer from poor sorption abilities and water retention. Addressing this issue, we have chosen an original combination of monomers and compared three different structural modes. For the sake of comparison, the simple and widely published starch-g-poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) was synthesized and subjected to similar tests. In our study SS and PS starch were modified by the combination of the following monomers: AA and AM (Figure 1B); AA, AM and AMPS in the second case (Figure 1C). The AMPS was used to introduce a large number of ionizable groups -COO^- and -SO_3^- , which can increase the swelling capacity [39]. The presence of different comonomers in the polymer chain provides different hydrophobicity, leading to a pH-sensitive material [40].

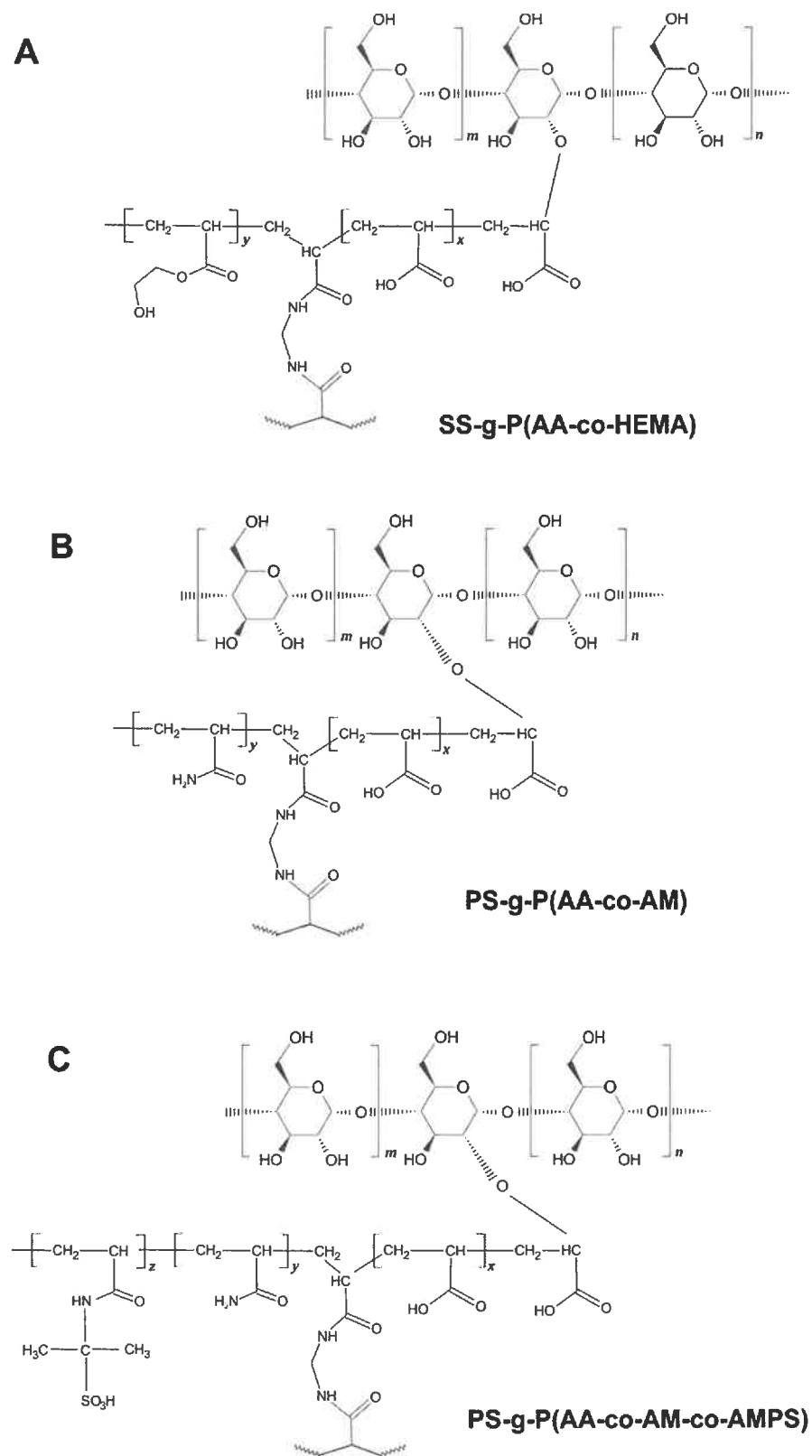


Figure 1. Schematic representation of synthesized grafted starch counterparts of superabsorbent polymers: soluble starch-g-poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethylmethacrylate) SS-g-P(AA-co-HEMA) (A), potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) PS-g-P(AA-co-AM) (B), and poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) (C).

2. Experimental Methods

2.1. Materials

In the recent work we have used polymer substrates such as potato starch (PS) ACS reagent grade (Sigma Aldrich, Poznań, Poland), soluble starch (SS) pure (Sigma Aldrich, Poznań, Poland), and poly(vinyl alcohol) (PVA) pure (Sigma Aldrich, Poznań, Poland). We have used acrylic acid (AA) pure (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) pure (Sigma Aldrich, Poznań, Poland), and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) pure (Sigma Aldrich, Poznań, Poland) as grafting monomers. Potassium persulfate (KPS) analytical grade (Sigma Aldrich, Poznań, Poland) was used as the reaction initiator. *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA) pure (Sigma Aldrich, Poznań, Poland) was applied as crosslinking reagent. Besides, we have also used other auxiliary reagents such as sodium hydroxide (NaOH) (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); nitrogen gas (N₂) technical grade; ethanol 96 vol% (Bioetanol AEG Ltd., Chelmża, Poland). All these compounds were used as obtained. Necessary solutions were prepared using deionized water.

2.2. Infrared Spectroscopy

The identification of reaction products was conducted by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Dry pot material was analyzed at room temperature in horizontal attenuated total reflectance (ATR) mode with a diamond crystal. FTIR spectra in the range between 4000 and 400 cm⁻¹ were collected using a Bruker Vertex 70 V spectrometer (Bruker Optoc GmbH, Ettlingen, Germany). For each sample for 16 scans with a resolution of 4 cm⁻¹ was recorded and averaged using built-in machine routine. The resulting spectra have been normalized analyzed using OPUS 7.5 software (Bruker Optoc GmbH, Ettlingen, Germany).

2.3. Thermal Analysis

Thermal properties of materials were analyzed using a Simultaneous TGA-DTA thermal-analyzer type SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA from TA Instruments, Champaign, IL, USA) at temperatures ranging from 20 °C to 1000 °C. For all studied samples of ca. 2–4 mg a heating rate of 10 °C/min was applied and tests were carried out under atmospheric air. The device was specified with a dynamic temperature precision within the limits of ±0.5 °C and a calorimetric accuracy/precision of ±2% (based on metal standards). Recorded thermograms were analyzed using TA Universal Analysis Software. The analysis was employed to investigate a pristine polymer as well as a polymer after 10 cycles of swelling/drying.

2.4. Scanning Electron Microscopy

Surface topography and size of superabsorbent particles were tested using a scanning electron microscope manufactured by LEO Electron Microscopy Ltd. Cambridge, UK, model 1430 VP. The sample was tested as dry granules (not milled) with gold coating. The apparatus was working in SE mode under the following conditions: accelerating voltage 10 kV, working distance about 11 mm (exact WD values are given in the figures). The surface of the granules was analyzed at three sites. The test samples were dried immediately before the analysis under vacuum at the temperature of 50.0 °C ± 0.1 °C for 24 h. Scanning electron microscopy was used to determine the shape, size, and morphology of superabsorbent polymers.

2.5. Preparation of Soluble Starch-G-Poly(Acrylic Acid-Co-2-Hydroxyethylmethacrylate)

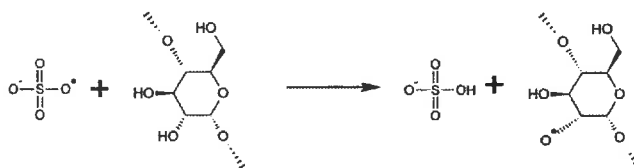
We mixed 2.0149 g of soluble starch and 35 mL of deionized water in a 250 mL round bottomed flask. The system was heated to 80 °C by the heating mantle and stirred with a mechanical stirrer at a speed of 195 rpm for 30 min. Once the starch was gelatinized, the flask with its contents was transferred to a water bath and a nitrogen inlet was mounted. The temperature was adjusted to 60 °C, and then 0.092 g/mol KPS solution was added.

After 15 min, a mixture of monomers containing 1.512 g AA and 1.514 g HEMA was added to the continuously stirred mixture. After another 15 min crosslinker was introduced to the mixture (0.067 g/mol MBA). The flask content was stirred for 3 h under a nitrogen atmosphere using a mechanical stirrer at the temperature of 60 °C. Afterwards the system was cooled to room temperature and the mixture pH was adjusted to 9.5 with solution of NaHCO₃ 0.5 g/mol and 10 wt% NaOH solution. The resulting gel was washed thoroughly with ethanol, which was filtered off after 4 h. The product was dried in a vacuum oven for 48 h at 50 °C. After drying, the obtained product was ground in a laboratory mill (IKA A-10) and stored in a desiccator, away from moisture, light, and heat. The synthesis mechanism scheme is given in Figure 2, showing subsequent stages of the process. This mechanism is similar in all cases studied here.

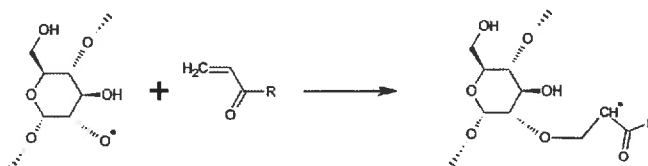
1. free radical generation from initiator



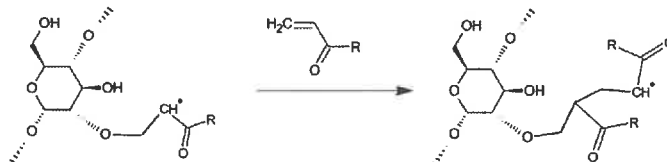
2. activation of starch main chain



3. initiation of grafting



4. graft chain propagation



5. crosslinking of the grafts

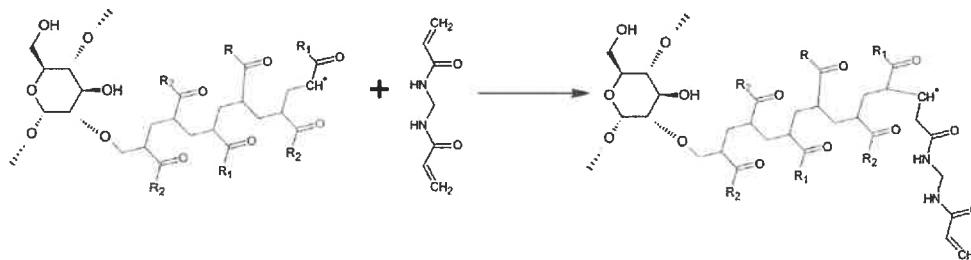


Figure 2. Possible mechanism of the grafting/crosslinking reaction of starch, acrylate monomers and MBA crosslinker.

2.6. Preparation of Poly(Vinyl Alcohol)/Potato Starch-G-Poly(Acrylic Acid-Co-Acrylamide)

A three-necked round-bottom flask 250 mL was filled with 3.020 g of potato starch, 18 mL of distilled water and 0.9 mL, of 40 wt% NaOH solution. The flask was placed in a water bath at the temperature of 40 °C under a nitrogen atmosphere and stirred with a mechanical stirrer. When the starch was gelatinized, to the mixture was added: 10 mL of 2.817 g/mol AM solution and 17.992 g AA neutralized with NaOH solution. After 30 min, the temperature was raised to 50 °C and 0.015 g of KPS was added as initiator and 15 min later 20 mL of PVA aqueous solution (2006 g PVA) was added. The mixture was stirred for 30 min and a solution of crosslinking agent (0.068 g/mol MBA) was introduced. Afterwards the mixture turned into a thick gel and was stirred for 4 h using a mechanical stirrer. The obtained product was removed from the flask and cut into pieces 5 × 5 mm. The pieces were dried for 120 h at ambient temperature, and then transferred to a vacuum oven at 50 °C for 24 h. After drying, it was ground into small pieces in an IKA A-10 basic laboratory mill. The mechanism of semi-interpenetrating network hydrogel formation according to this synthesis is schematically depicted in Figure 3.

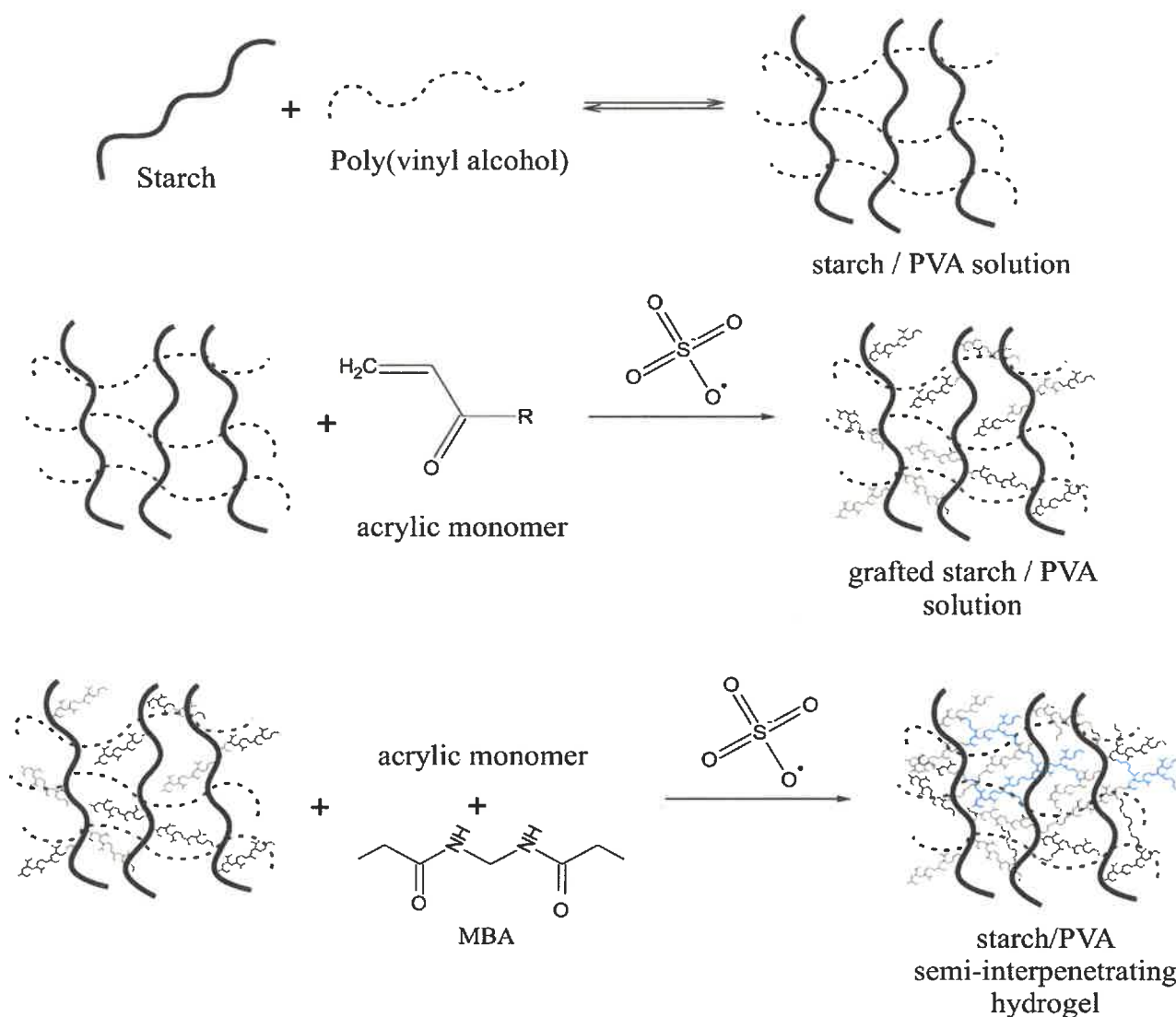


Figure 3. Possible mechanism of a semi-interpenetrating network hydrogel formation from crosslinked starch and linear PVA.

2.7. Preparation of Poly(Vinyl Alcohol)/Potato Starch-G-Poly(Acrylic Acid-Co-Acrylamide-Co-2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid)

Firstly, a solution consisting of 1.0631 g PVA dissolved in 50 mL of deionized water was poured into a three-necked, round bottomed flask. Then, 1.0764 g of potato starch, pregelatinized in 50 mL of deionized water was added and the mixture was stirred using a mechanical stirrer under nitrogen atmosphere at 60 °C. After about 30 min, 0.343 g/mol KPS solution was added and during 15 min, the temperature was decreased to 40 °C. Then, we poured 30 mL of monomer solution containing 3.339 g A, 3.600 g AM and 3.600 g AMPS into the mixture and stirred it. Finally, a solution of crosslinker 1.503 g/mol of MBA was added. The content of the flask was alkalinized to pH 11 using NaOH solution. The mixture was kept for 3 h at 70 °C to complete the reaction. The product obtained was washed with 80 vol% ethanol and dried in a vacuum oven at 50 °C for 48 h. After drying, it was ground into small pieces in an IKA A-10 basic laboratory mill.

2.8. Swelling Characteristics

The swelling characteristics including properties such as degree of swelling (Q_t), equilibrium swelling (Q_{eq}) and swelling rate, have been determined for starch and all new SAP materials. To determine the equilibrium swelling, expressing maximal mass of water per 1 g of superabsorbent, about 0.1000 g of dried polymer sample was dispersed in double distilled water to swell for 24 h. After filtration, the extracted gel was reweighed and Q_{eq} was calculated using following formula:

$$Q_{eq} = \frac{w_s - w_d}{w_d} \quad (1)$$

where w_d and w_s are the weights [g] of the dry sample and water swollen sample, respectively.

The degree of swelling was determined in the similar way but the sample was removed from the solvent (water, NaCl soln., or buffer) at certain time dried from the excess of surface water weighted and then returned to the solvent. The degree of swelling (also referred to as water absorbency) was determined using following formula:

$$Q_t = \frac{w_t - w_d}{w_d} \quad (2)$$

where w_t is the weights [g] of the swollen sample at a given time. The pH-dependent swelling experiments were carried out by immersing about 0.1000 g of dried superabsorbent in solutions with a defined pH at 25 °C for 24 h. Defined pH buffer solutions were prepared from 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH solution (controlled by a pH meter by ChemLand, model 7011-01. Weight of swollen samples was measured after surface drying with filter paper. We used 1 wt%, 2 wt%, 4 wt% and 8 wt%. NaCl solutions were used to test the ionic strength on the samples.

2.9. Swelling Dynamics

The swelling properties of superabsorbent hydrogels, such as water absorption and fluid retention, were studied according to common methods described in the literature [41]. The absorbency rate of the studied absorbents was measured for ground particle samples of approximately 0.100 ± 0.001 g. Dry absorbent powder was inserted into weighted teabags and then dipped in 250 mL of distilled water. The kinetics of swelling is complex process, which is usually described mathematically using empirical models. Description of this process is often narrowed to investigation of initial swelling rate, i.e., when the swelling is significantly below 60%. Initial swelling rate is determined from the formula derived from Voigt viscoelasticity model combining a spring with dashpot. The equation allows us to

manage a fast transition from a high initial rate toward a very slow rate near the end of the process [12]. Using this approach, one comes to following equation:

$$Q_t = Q_{eq} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (3)$$

where τ is so-called “rate parameter”, which in the original Voigt model is referred to as the “retardation time” and as such determines the influence of the dashpot.

There are a number of factors that may influence the swelling characteristics and kinetics in particular. Among the most notable are pH, temperature, solvent properties, and structural parameters of polymer network. In this work we have found that the $Q_t = f(t)$ plot can be described using simple power law equation in the following form:

$$Q_t = A \cdot \exp\left(-b \cdot t^{-\frac{1}{2}}\right) \quad (4)$$

where A and b are empirical coefficients. However, detailed analysis revealed that these parameters could be given specific phenomenological explanation. Thus, A is an estimate of the equilibrium swelling (Q_{eq}) while b corresponds with the diffusion rate of the solvent in polymer interchain spaces. The model accuracy is expressed by R^2 and Fit Standard Error (FSE) provided in tables together with equation coefficients.

3. Results and Discussion

3.1. Analysis of the Synthesis Mechanism

Various types of monomers, such as AA, AM, AMPS, and HEMA, have been used in a homogeneous medium to graft starch backbone. The reaction was initiated by KPS and the graft chains were crosslinked using MBA. The reaction mechanism is visualized in Figures 2 and 3, indicating the most important reaction stages and the phenomenology of the IPN formation. Initially, the thermal dissociation of KPS results in the formation of sulfate radical anion, which is assumed to extract the hydrogen atom from the hydroxyl group of starch's glucose unit at position two or three, which forms a radical. The monomer molecules close to the macroradical sites scavenge the unpaired electron attaching to polysaccharide backbone. This mechanism of initiation is fundamentally different from the oxidative radical initiation by Ce^{4+} ions, which form radical sites by the cleavage of the C2–C3 bond of the glucose unit. The influence of initiation on the structure and properties of the resulting hydrogel was discussed in our previous paper [12]. Since the monomer attached to glucose unit has a radical site it starts the chain growth process according to propagation reaction of chain polymerization. The monomers employed in the graft chain's formation possess ionophore groups, thus, the resulting network is rich in hydrophilic, ionizable groups such as anionic $-COO^-$, $-SO_3^-$, and cationic $-NH_2^+$ —improving aqueous liquids' absorption. The use of inert monomers (acrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate) may facilitate the control of swelling, and sensitivity to pH of the environment. The system PVA/PS-g-P(AA-co-AM) is formed by partially interpenetrating polymer networks schematically depicted in Figure 3. The linear PVA polymer chains penetrate the 3D network of amylose and amylopectin, which undergo grafting. Grafted and crosslinked starch introduce chemically crosslinked polymer network that is additionally physically crosslinked by hydrogen bonding with PVA. This kind of interaction between the chains improves the stability of the hydrogel in a highly swollen state. On the other hand, the presence of PVA increases the swelling capacity of the system.

3.2. FTIR Analysis

The superabsorbent polymers obtained during this study are based on starch and acrylic acid, to which additional monomers have been added (AM, HEMA, AMPS). The authors analyzed the FTIR spectra of the products and main reagents (collected in Figure 4) based on the recent literature data and IR spectra interpretation handbooks [42]. From the obtained results one can notice that there are no noticeable differences between potato starch

(PS) and soluble starch (SS), which was already discussed in the literature [12]. Both kinds of starch have spectra that show the same characteristic peaks and similar signal patterns. The peaks at 3300 and 2900 cm^{-1} are due to OH bonds and CH_2 deformation, respectively [43]. The peaks at 1650 cm^{-1} can be assigned to flexing vibrations of water molecules absorbed in the amorphous regions of starch. The wavelength for about 1410 cm^{-1} is characteristic for the bending vibrations of C–H bonds in methyl groups, while the band about 1140 cm^{-1} indicates the presence of glycosidic C–O–C bonds. The peaks at about 1070 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} can be assigned to starch crystalline and amorphous regions, respectively. The binding at about 930 cm^{-1} was attributed to the skeletal oscillation of the α 1–4 backbone linkages. The peak found at 760 cm^{-1} was assigned to the stretching of C–C bonds and the one at about 570 cm^{-1} was assigned to the skeletal vibration of the pyranose ring. All spectra with designated characteristic peaks are present in the Supplementary Materials.

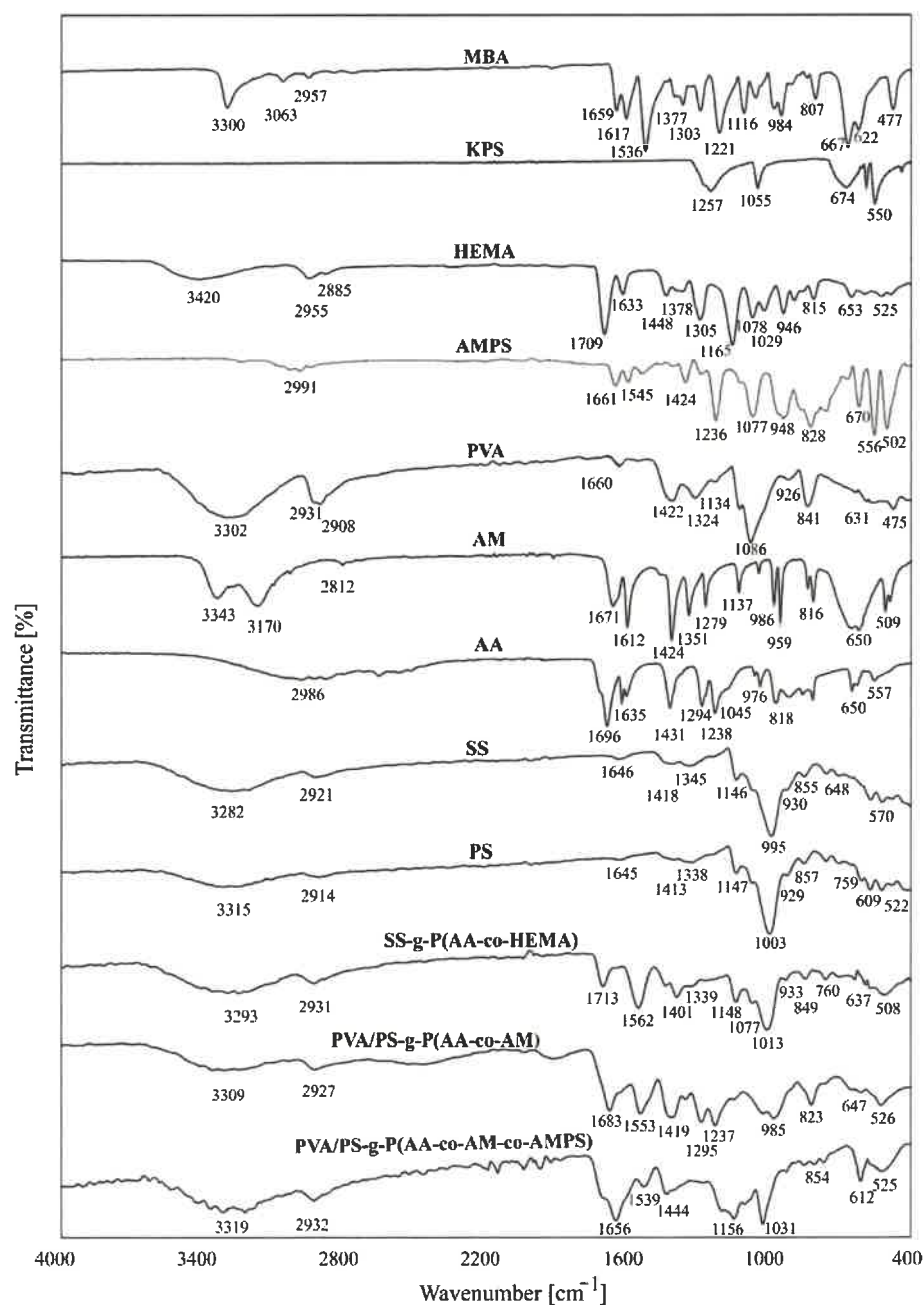


Figure 4. FTIR spectra of AMPS, PVA, AA, MBA KPS, PS, AM, PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS), PVA/PS-g-P(AA-co-AM) and SS-g-P(AA-co-HEMA).

The spectrum of the superabsorbent network SS-g-P(AA-co-HEMA) shows a characteristic peak of carboxyl group at 1713 cm^{-1} for the carboxylic group from acrylic acid and the ester group derived from 2-hydroxyethyl methacrylate [44]. The band in question results from the disappearance of the sharp peak at $1635\text{--}1633\text{ cm}^{-1}$ and $818\text{--}815\text{ cm}^{-1}$ (Supplementary fields, Figures S2, S10 and S12), which correspond to the bending vibration of the C=C and C-H bonds in the vinyl group of the monomer [20,45]. The bands found at wavelengths 1417 and 760 cm^{-1} , correspond with the bending and rocking modes of CH_2 , respectively. These bands are characteristic of acrylic polymers and confirm the successful formation of polyacrylane carbon backbone. The MBA cross-linker in the FTIR spectrum shows the signals characteristic for N-H groups at the wavelength of 3365 cm^{-1} , the peak at the wavelength of 1654 cm^{-1} shows the C=O group, and the peak at 1338 cm^{-1} confirms the presence of the C=C groups.

The superabsorbent polymer abbreviated as PVA/PS-g-P(AA-co-AM) consists of polycarbonate backbone and grafts containing combination of two mers—AA and AM—crosslinked by MBA and from additional free PVA chains penetrating the acryl-starch network. The 0raw spectra of this system are included in the Supplementary Materials (Figures S2–S4, S6, S7 and S9). Figure 4 presents the spectra with the important bands indicated, where a broad band at 3309 cm^{-1} and it is attributed to the presence of a hydroxyl group that is hydrogen bonded to various degrees. The band at about 2927 cm^{-1} can be attributed to the variety of $-\text{CH}_2$ stretching vibrations. The bands at the wavelengths 1683 and 1419 cm^{-1} indicate carboxyl groups. The peaks appearing at 1237 cm^{-1} in the spectrum can be attributed to the presence of the C–O–C moieties. The band at 1031 cm^{-1} can be assigned to a C–O stretching vibration [46]. The spectrum of the superabsorbent polymer shows the absorption peaks characteristic both of starch and of graft copolymerized acrylic acid and acrylamide. The peak at 1134 cm^{-1} for poly(vinyl alcohol) attributed to crystalline parts of the polymeric chains was shifted to a lower wavenumber [47]. This shift indicated the formation of hydrogen bonds between poly(vinyl alcohol), and hydrogen bond acceptors in moieties derived from acrylic acid and acrylamide. The C–O–C bond vibration absorption peak at 1147 cm^{-1} wavelength in starch was significantly reduced due to cross-linking [30]. The spectra presented confirmed the cross-linking of the PVA/SS-g-P(AA-co-AM) polymer.

In the spectrum of PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) system peaks corresponding with characteristic groups present in the monomers are observed on polymer spectra with varied intensity, which confirm the incorporation of these monomers in the polymer network. The NH_2 stretching band can be found at $3541\text{--}3221\text{ cm}^{-1}$. The band at 1652 cm^{-1} can be attributed to C=O stretching mode, bands at 1539 cm^{-1} , and 1444 cm^{-1} are characteristic for NH_2 groups. Antisymmetric vibrations of S–O bonds in SO_2 group can be found at 1294 cm^{-1} and are accompanied by a band at 1031 cm^{-1} corresponding to symmetrical vibration for SO_2 group [40]. The characteristic absorption bands of the sulfonate group at 1156 , 1031 and 612 cm^{-1} can be observed in more details on spectra included in the Supplementary Materials (Figures S1–S4). In the spectra in Figure 4 also show the characteristic bands for aliphatic methylene moieties: 2932 , 1539 , 1414 cm^{-1} corresponding with the asymmetric stretching, asymmetric deformation and symmetrical deformation modes [48]. The presence of these characteristic bands confirms the graft copolymerization of AA, AM and AMPS to starch backbone.

3.3. Scanning Electron Microscope

Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the morphology of the synthesized samples. Photos a, d, g in Figure 5 show PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) at a magnification of $150\times$, $1000\times$, $15,000\times$, respectively. The recorded samples show dense irregular granules with few cracks typical for polymers comminuted in a grinder. The photos show altered surface morphology compared to the samples of raw starch (smooth, oval pots) [12]. This proves that grafting polymerization significantly alters starch morphology. It is worth noting that most of the superabsorbent polymers reported in the literature have

pores and spherical cracks, while our samples show linear cracks in seemingly compact grains. This suggests that the obtained systems are micro- and mesoporous. This kind of superabsorbent polymer is more mechanically stable than those having an extensive microporous structure. Microporous SAPs can be used in those industries where high mechanical strength is required. A good application could be agriculture, where polymers are placed deep into the soil and should withstand the associated pressure [49].

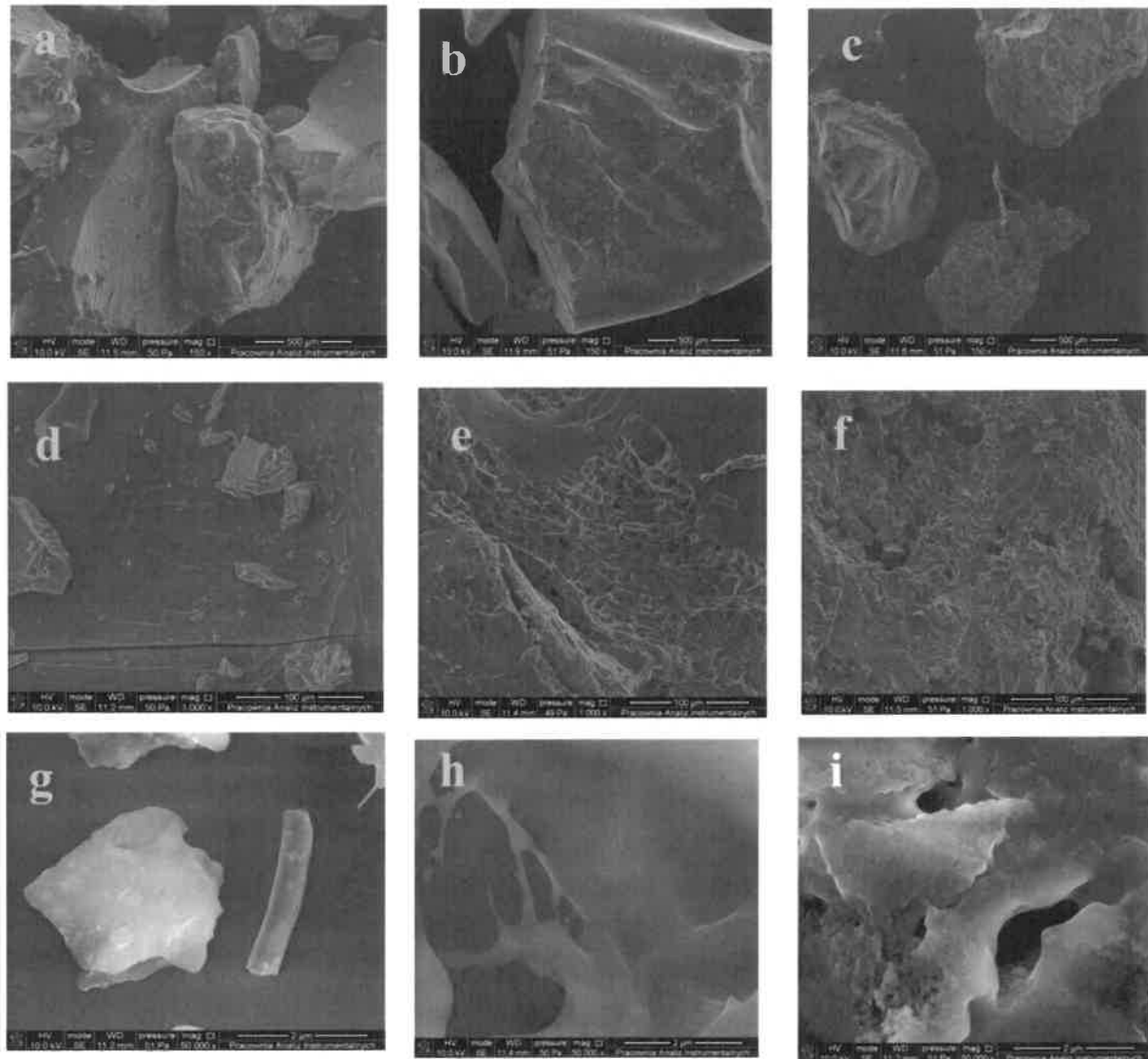


Figure 5. SEM images at 150 \times magnification of substances: (a) PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS), (b) PVA/PS-g-P(AA-co-AM), (c) SS-g-P(AA-co-HEMA), 1000 \times magnification of substances (d) PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS), (e) PVA/PS-g-P(AA-co-AM), (f) SS-g-P(AA-co-HEMA), 50,000 \times magnification of substances (g) PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS), (h) PVA/PS-g-P(AA-co-AM), (i) SS-g-P(AA-co-HEMA).

In the case of the PVA/PS-g-P(AA-co-AM) sample (photos b, e, h in Figure 5, enlarged by 150 \times , 1000 \times , 15,000 \times respectively), irregular, tightly bound granules have a porous surface with interconnected pores, which can guarantee excellent liquid absorption properties. The pores are culite-shaped with long channels extending into the sample. Presumably, the lattice is more flexible, which allows the liquid to expand more into a larger pore volume. The elongated pores indicate the direction of gas escape during foaming.

The three-dimensional network in the case of the polymer SS-g-P(AA-co-HEMA), shown in Figure 5c,f,i at a magnification of 150 \times , 1000 \times , 15,000 \times , respectively, is char-

acterized by the most porous structure. The surface of the superabsorbent polymer is rough with numerous folds and micrograined aggregates. This polymer system, in contrast to that previously discussed, is not a SIPN kind of superabsorbent. The superabsorbent polymer obtained by the modification of starch with AA and HEMA monomers has a very rough structure with microscale interstitial spaces and numerous warts. The surface of the polymer shaped in this way helps to increase the size of the channels, folds and spherical pores, which will facilitate the diffusion and absorption of liquids and increase the speed of moisture penetration into the network, which will consequently ensure excellent swelling properties. All the images shown in Figure 5 are available in their original size in Supplementary Material Figures S38–S46.

By adjusting several factors, pores of a certain size can be produced, including porosity, type and amount of surfactant, amount of solvent, type and amount of inert gas. In the case of superabsorbent polymers, the size and number of pores play a key role in the water absorption and sorption capacity and the rate of liquid absorption by reducing the transport resistance [50]. Three methods are used to create a porous structure: water-soluble porogens [51], foaming [52] and phase separation [53]. In this article, the pores formed are the result of heating in a vacuum.

3.4. Thermogravimetric Analysis

Thermal stability is one of the basic features of hygienic materials. This is important not only during use or storage, but also when materials come into contact with the human body. This makes sense especially when a new component with different thermal properties is added to enhance an already used material. Thermogravimetric analysis is the most commonly used technique to study thermal stability. In our work, it was applied to analyze the influence of the chemical composition of the grafts attached to starch on the thermal stability of the starch-based superabsorbent polymers. Thermogravimetric analysis of the superabsorbent polymers and their starting components was performed to assess their degradation profile and thermal stability (Tables 1 and 2 and Figure 6). In Figure 6B–D are shown juxtapositions of the TG plots obtained for pristine material and material after 10 swelling/drying cycles. The presented plots indicate that periodic swelling and drying does not influence thermal stability of the synthesized materials. This aspect is important in the context of their future application as component of hygienic materials, which may be subjected to high temperature treatment (e.g., during sterilization). The components of the individual superabsorbent polymers were also tested for comparative purposes on the basis of the initial decomposition temperature, the percentage of weight loss at various stages of decomposition, and the percentage of residual mass at the maximum decomposition temperature.

Table 1. The mass loss results derived from thermogravimetric analysis (TGA).

Sample Code	TGA (5 wt% Loss) (°C)	TGA (10 wt% Loss) (°C)	TGA (50 wt% Loss) (°C)
SS	59.2	105.4	355.9
PS	70.6	280.2	315.8
KPS	295.5	472.7	—
MBA	198.5	210.7	250.2
AMPS	190.5	193.1	243.6
PVA	251.2	260.2	297.4
AM	107.4	119.6	282.1
PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS)	198.4	242.0	377.9
SS-g-P(AA-co-HEMA)	105.6	226.7	387.2
PVA/PS-g-P(AA-co-AM)	141.3	223.6	386.0

Table 2. TG data for monomers and superabsorbent polymers.

Sample Code	Temperature of the First Thermal Event after Water Evaporation (°C)	Sharp Decomposition Temperature in the Second Decomposition Stage (°C)	Maximum Decomposition Temperature (°C)	Maximum Weight Loss (%)
SS	229.5	361.8	229.5	78
PS	313.9	-	313.9	55
KPS	237.5	294.3	294.3	95
MBA	187.8	239.3	239.3	62
AMPS	194.0	225.9	193.4	89
PVA	268.6	431.1	268.9	80
AM	152.2	243.7	152.2	68
PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS)	135.9	235.6	379.4	49
SS-g-P(AA-co-HEMA)	289.5	372.2	372.2	55
PVA/PS-g-P(AA-co-AM)	213.2	241.9	356.9	60

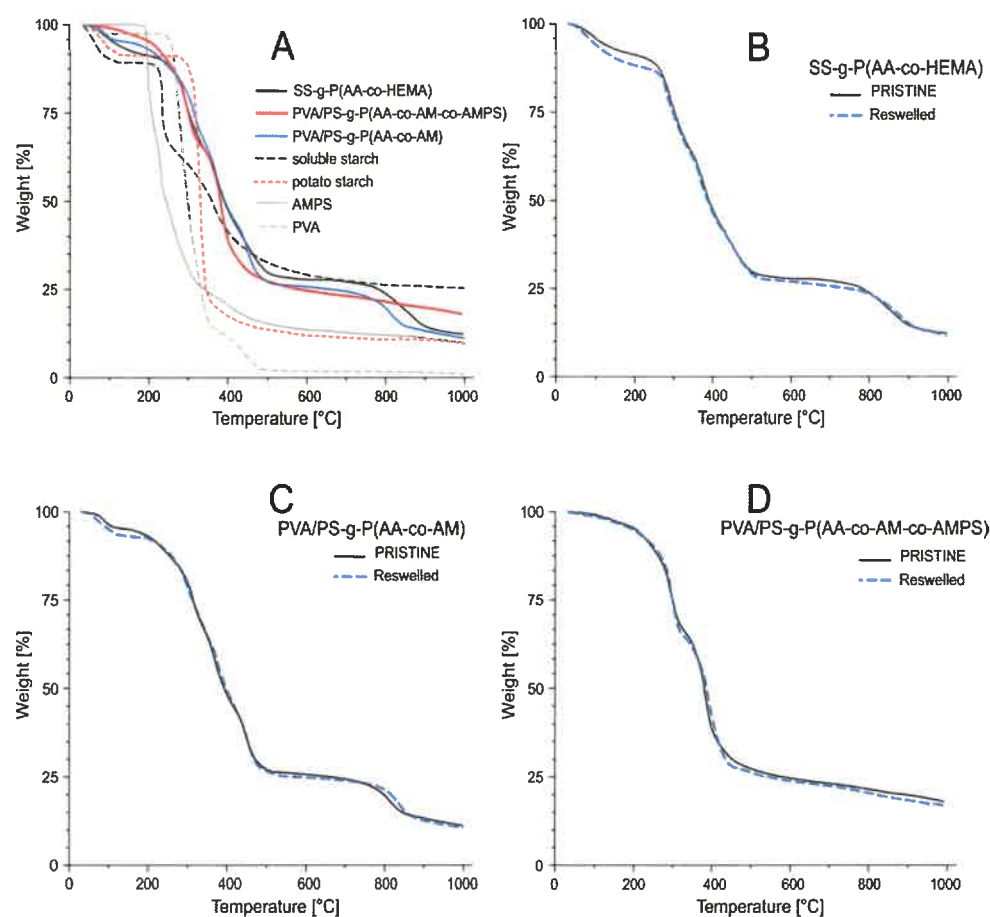


Figure 6. TG curves of studied substances superabsorbent polymers SS-g-P(AA-co-HEMA), PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS), PVA/PS-g-P(AA-co-AM) and selected starting compounds soluble starch, potato starch, AMPS and PVA (A). Comparison of polymer TG curves before swelling and after 10 swelling/drying cycles for SS-g-P(AA-co-HEMA) (B), PVA/PS-g-P(AA-co-AM) (C) and PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) (D).

Soluble starch (SS) showed a characteristic three-stage thermogram (Supplementary material, Figure S35), where the main weight loss (78%) occurred in the second stage. On the other hand, the potato starch (PS) shows the maximum decomposition temperature at the second stage, about 313.9 °C. However, the third stage of degradation for the SS was relatively slow; the degradation was almost complete at 361.8 °C.

Thermogravimetric analysis of SS-g-P(AA-co-HEMA) (Figure 6A, Tables 1 and 2) reveals that the weight loss occurs in five steps. The first stage in the temperature ranges from 45 °C to 190 °C and corresponds with 3% weight loss, which can be explained by a loss of adsorbed remains of residual water and water bound physically (hydrogen bonds). The next stage shows loss of 21.88% of the weight and span from about 200 °C to 330 °C. This stage can be attributed to the breaking of C–O–C bonds in the starch main chain and dehydration of saccharide rings [54,55]. The third and fourth steps ranging from 335 °C to 520 °C characterize the terminal degradation of the various structure of the graft branches composed of the carboxyl groups and the acrylic chains of poly(acrylic acid) and 2-hydroxyethylmethacrylate [45,55]. The appearance of these steps indicates successful modification of the structure of the soluble starch chains, due to the grafting of the AA and HEMA chains [56]. The resulting polymer showed less weight loss than pure starch (Table 2). This means that starch grafting increases the thermal stability of the starch cross-linked products to some extent.

The degradation of PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) has five steps (Figure 6B and Supplementary material, Figure S35). The first decomposition step represents a water evaporation process with a weight loss of 3 wt% ranges from 35 °C to 180 °C. The next phase shows a weight loss of 9 wt% and occurs in temperature range from 190 to 245 °C. This stage is characterized by dehydration of the saccharide rings and breaking the C–O–C bonds in the starch chain [54]. The third stage with a weight loss of 25 wt% was found in the temperature range from 250 °C to 330 °C and may be caused by the oxidation of PVA vinyl backbone to CO₂ and might be acceptable evidence for the decomposition of PVA [57]. The next step with the greatest weight loss of 51 wt% at 379.4 °C can be attributed to thermal degradation of acrylic graft branches and the removal of the water molecule from adjacent carboxyl groups. This process results in the breaking of the grafted chains and the formation of an anhydride accompanying the destruction of the cross-linked polymer structure [58]. The fifth step occurring at 810.7 °C with a weight loss 78 wt% may be the result of the removal of the SO₂ molecule from AMPS counterparts of the outer chain attached to the polymer network [6].

The thermal properties of the PVA/PS-g-P(AA-co-AM) superabsorbent were shown in Figure 6C and assessed by means thermogravimetric analysis (TGA/DTA). The hydrogel thermogram shows the greatest number of decomposition steps, as many as ten. A weight loss of 5 wt% is attributed to the evaporation of absorbed and bound water (Table 1). The degradation of the polymer in the first five steps showed an approximate weight loss of 16 wt% over the temperature range from about 30 °C to 280 °C, which can be attributed to the dehydration and breakdown of the starch particles [59]. The next steps correspond to the degradation of the starch polymer chain, observed in the range of 290 °C–500 °C with a total weight loss of about 66 wt%. A decay above 500 °C giving 80 wt% weight loss can be attributed to the degradation of the polymer chains and acrylate cross-linked strains, showing that the thermal stability of the starch copolymers is higher than that of the native starch [12]. The addition of synthetic monomers to the starch improves its thermal stability. This may be attributed to the generation of the new chemical bonds [55].

On the basis of the discussed TGA thermograms, it was found that the temperature at which 5 and 10 wt% weight loss (Table 1) occurred increased for the obtained superabsorbent polymers as compared to the data for individual monomers. These results show that the thermal stability of the superabsorbent composites, at this point, was lower compared to the single monomers. In the case of 50 wt%, the decomposition temperatures for the superabsorbent polymers are much higher than for the reference materials, which proves a better thermal stability of the samples obtained. This improvement in the thermal stability of the polymers can be attributed to the marked interaction between the monomers concerned and the polymer matrix.

The thermal stability of the superabsorbent polymers can be determined from the initial decomposition temperature (T_{onset}) given in Table 2. All the polymers obtained show a lower T_{onset} compared to the starting monomers. The results of the TG show that there

was an increase in the thermal stability of the materials obtained, which confirms the cross-linking of the chains. All the results for the superabsorbent polymers in Table 2 confirm that the obtained materials show better thermal stability than the reference materials, which may increase the use of the resulting products.

3.5. Swelling Properties of Superabsorbent Polymers

3.5.1. Analysis of Water Absorbency

Superabsorbent polymers used in hygiene products, and especially in disposable diapers, must be characterized by high water retention capacity and high water retention [60,61]. These properties increase when the material has the ability to draw water into the polymer matrix, which means a porous structure with many fractures, capillaries and space for the absorbed fluid. To investigate the effect of structural variability on the water absorption efficiency of the produced hydrogels, the amount of water absorbed at equilibrium was studied. The equilibrium swelling Q_{eq} (g/g) of hydrogel was measured based on the temporal evolution of swelling degree Q_t (g/g) deionized water ($pH = 6.9 \pm 0.1$) at $25^\circ C$. Based on the plot $Q_t = f(t)$ (Figure 7) the mathematical model described by Equation (4) was fitted by means of the least squares technique and the value of retardation time (τ) was calculated using the transformed form of Equation (3). A similar procedure was applied to interpret the swelling data in other media. The results of the analysis are shown in Table 3.

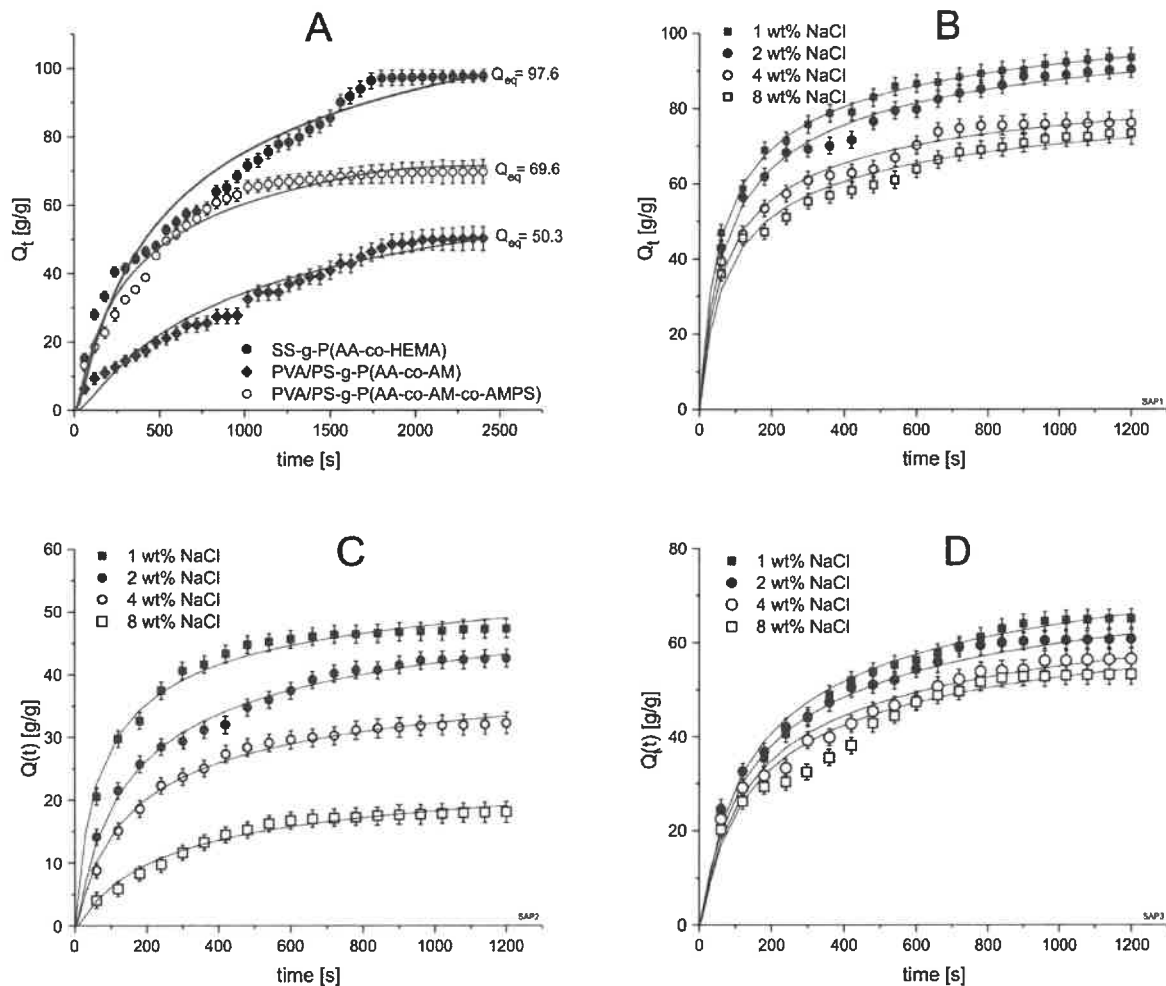


Figure 7. Water absorbency plot of studied polymers in water (A) and in different NaCl solutions plotted separately for each polymer: SS-g-P(AA-co-HEMA) (B), PVA/PS-g-P(AA-co-AM) (C) and PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) (D).

Table 3. The collection of the results of fitting the experimental data to Equation (4) and values of parameter τ calculated from Equation (3).

Solution	A [g/g]	b [s ^{1/2}]	R ²	FStdE	F	τ [s]	Q _{eq} [g/g]
SS-g-P(AA-co-HEMA)							
Water	158.86	23.58	0.965	4.86	499.5	1000.0	97.60
NaCl 1 wt%	115.15	7.16	0.999	0.84	13,213.1	208.3	93.30
NaCl 2 wt%	112.66	7.95	0.992	1.92	2400.7	222.2	90.11
NaCl 4 wt%	96.19	7.69	0.988	2.00	1614.1	227.3	76.07
NaCl 8 wt%	91.39	8.20	0.984	2.21	1181.3	243.9	73.11
PVA/PS-g-P(AA-co-AM)							
Water	99.78	33.78	0.970	2.57	842.1	588.2	50.30
NaCl 1 wt%	61.36	7.78	0.990	1.20	1866.1	153.9	47.25
NaCl 2 wt%	60.77	11.79	0.994	0.89	3071.1	196.1	42.48
NaCl 4 wt%	47.17	11.98	0.993	0.73	2770.8	208.3	32.04
NaCl 8 wt%	30.33	16.07	0.983	0.70	1128.5	227.3	17.99
PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS)							
Water	107.23	18.17	0.973	3.03	756.3	333.3	69.60
NaCl 1 wt%	92.00	11.50	0.996	0.93	3432.7	238.1	64.96
NaCl 2 wt%	86.15	11.52	0.999	1.52	1665.5	249.9	60.67
NaCl 4 wt%	79.13	11.54	0.984	1.76	1145.4	256.4	56.34
NaCl 8 wt%	76.27	11.73	0.999	1.10	1579.6	277.9	53.17

Q_{eq}—is experimentally estimated equilibrium swelling.

The water absorption characteristics of all superabsorbent polymers with different monomer content are shown in Figure 7A. Based on the collected data, it can be observed that the water absorption increases with the immersion time of all samples. The water absorption curves increase quickly during the first few minutes then equilibrate over time and the line flattens out. This type of plot is characteristic for swelling dynamics and indicates a fast uptake of water at the start of the dive, then slowing down near the saturation.

Based on the graph, we can observe that the highest uptake rate and Q_{eq} are in case of SS-g-P(AA-co-HEMA). This polymer consists of chemically crosslinked graft modified starch without physically interpenetrating additive. The other two polymers have a structure of interpenetrating network of modified starch and PVA. The latter occupies free spaces in a crosslinked starch-acrylone network preventing the system from reaching a high degree of crosslinking. Theoretically, when the crosslinking degree is lower, the water absorbance is higher. In our case, the SAPs composed of interpenetrating networks show significantly lower Q_{eq} as well as swelling rate at initial stage. This could be explained assuming that the physical interactions between grafted starch chains and PVA are so strong that they prevent easy water uptake.

Comparing the obtained results of the equilibrium swelling for potato starch (Q_{eq} = 0.25 [g/g]) and soluble starch (Q_{eq} = 0.90 [g/g]) with the results obtained for the resulting superabsorbent polymers, it can be concluded that, as expected, the starch samples do not

swell at room temperature and do not retain deionized water. The native starch is insoluble in cold water and most organic solvents, which is especially related to the presence of an insoluble or sparingly soluble amylose fraction (one of which is water). Swelling is an exothermic process during which water molecules are absorbed into the amorphous zone where they are hydrogen bonded to free hydroxyl groups of glucose units in the polymer chains. However, if the aqueous starch suspension is heated above a certain temperature, the starch grains swell spherically and become amorphous. The above thermal transformation is called starch gelatinization and the temperature of this transition is called the gelatinization temperature.

In our previous research it has been confirmed that starch-based superabsorbent polymers can be modified using acrylic acid and this strengthens polymer networks [12]. One can assume that the deionized water absorption mechanism in recent materials is similar to the one described previously. Starch's glucose units contain three hydroxyl groups capable of interacting with water molecules, but are also susceptible to hydrogen bond formation. The second property is responsible for the denser dry state of the polymer but it can also slow down the water absorption process. The graft chains play two important roles in these polymers. Firstly, they substantially increase the interchain distances between amylose and amylopectin chains. The importance of this effect is vital because densely packed polysaccharide chains form strong interchain interactions preventing the system from swelling. Increasing interchain distances facilitates the migration of the solvent through the material. The second aspect concerns the presence of a large number of hydrophilic functional groups, i.e., $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}(\text{NH}_2)-$. These groups have to be solvated. The ion solvation process requires a large amount of water inside polymer network. Moreover, since some of these ions are fixed to the polymer network, they cannot leave the polymer through leaking. These ions need to be accompanied by relevant counter ions with their solvation spheres. Summing up, ions produced through this dissociation result in an increase in water absorption [62]. Increasing the cross-link density can limit the molecular movement of the SAP chains, which limits the penetration of liquids into the polymer system and thus reduces the deionized water absorption capacity [63].

Figure 7A shows the swelling kinetics of all analyzed superabsorbent polymers in deionized water. The amount of water absorbed by each polymer increased gradually over time until the maximum value was obtained. The swelling increased over time, but after some time it reached its maximum value. This stage is known as equilibrium swelling. Upon contact of the sample with deionized water, the sample swells due to the solvation of ionic groups and hydroxyl groups at the polymer chain. When the hydrogel sample comes into contact with water, the water diffuses into pre-existing or dynamically formed spaces between macromolecular chains and interacts with specific parts of polymer network increasing interchain distances. The water diffusion mechanism in the hydrogel system is significant because it controls the rate of water transfer from environment to superabsorbent where it can be adsorbed. It is important in the hygienic industry, agriculture, biomedicine and environmental protection.

The results obtained for the rate parameter for the analyzed superabsorbent polymers show that deionized water absorption rate decrease in series PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) (333.33 s), PVA/PS-g-P(AA-co-AM) (544.28 s), and SS-g-P(AA-co-HEMA) (1000.00 s). The data indicate univocally that semi-interpenetrating network hydrogels formed by incorporation of PVA chains to the system reach the saturation level of swelling faster than that composed only of graft modified starch [64]. The swelling kinetics are complicated due to the number of variables that need to be considered. A few of the most important to mention include the complex three-dimensional structure of the polymer network, the specific interaction between the ionophore groups and both the polymer pendant groups and the swelling medium modules, and the conformational freedom of the polymer chains [65]. In deionized water, polymer-water interactions predominate over polymer-polymer interactions, which allows for the swelling. However, the formation of

polymer water adducts usually requires the breaking down of the initial polymer-polymer adducts. This process has a significant influence on swelling kinetics.

3.5.2. Effect of Various pH Solutions on Swelling Behaviors

An important issue in the swelling of superabsorbent polymers is their sensitivity to the ionic strength and pH. This comes from a large number of ionogenic groups present in the acrylic graft chains. The carboxylic group at low pH are associated and their degree of dissociation increases with pH. Dissociated ionophere groups attract more water to create solvation spheres, stabilizing the ion charge. This process strongly influences water uptake. Another important aspect is related to ions' interchange between the gel polymer matrix and the surrounding medium, which is closely related to the ionic strength of the latter. In the study, the pH of the solvent was controlled with a pH meter by ChemLand, model 7011-01, with conductivity electrode and adjusted with 0.1 M NaOH and HCl solutions. All three samples of polymers swelling showed a clear sensitivity to a change in pH, which is demonstrated on Figure 8B.

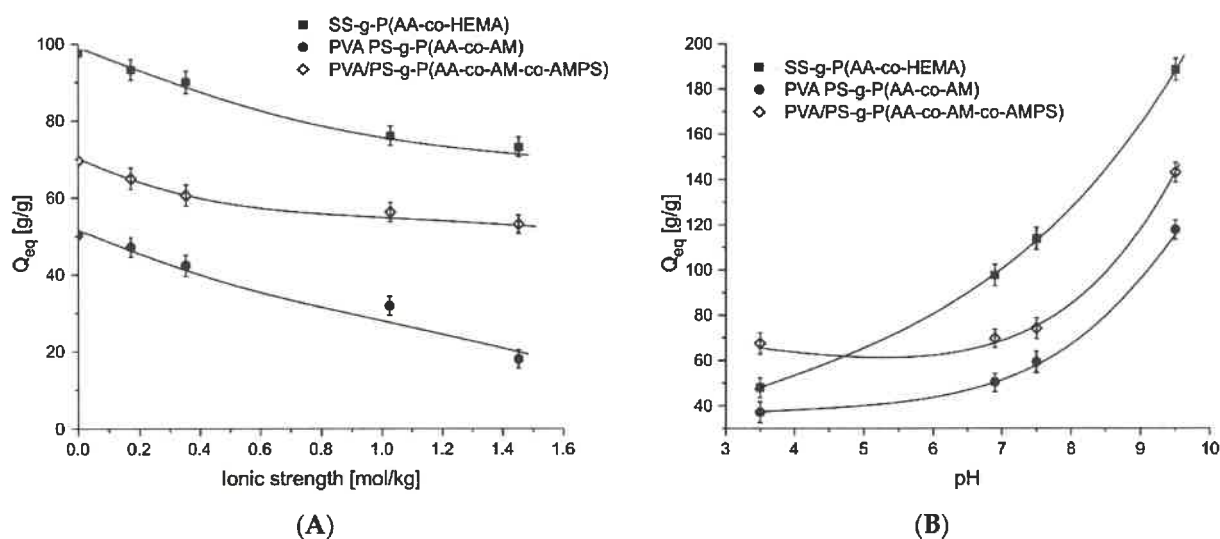


Figure 8. Dependence of hydrogels swelling on ionic strength (A) and pH (B).

Based on the obtained results, presented in Figure 8A,B, we can observe the increasing equilibrium swelling with higher pH. Moreover, it is evident that at lower pH (below 7) the influence is weak, while in the alkalic region Q_{eq} steeply raises. This can easily be attributed to influence of pH on the dissociation of ionic groups. When the pKa for a given ionic group is higher than the pH of the solution, the group is associated and does not contribute largely in the water uptake process [40]. In all the polymers the carboxylic group are present in large amounts and their attribution is significant at higher pH. However, there are also $-\text{SO}_3\text{H}$ groups present in AMPS counterparts of PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) and they are responsible for higher water absorption compared to PVA/PS-g-P(AA-co-AM). Additionally, the acidic environment causes the stiffening of the polymer chains and as a result, of the protonation of sulfonic and carboxylic anions and the formation of hydrogen bonds between carboxylic carbonyl oxygen and the amide group of the acrylamide moieties, which causes the superabsorbent to contract. The anion-anion interaction (repulsion) increased the absorption properties (increased space between the chains) and the degree of ionization of the $-\text{COOH}$ and $-\text{SO}_3\text{H}$ groups with the increase in the acidity of the solution [66]. The increase in anion density itself improves the absorption properties of the material, which results in an increase in the hydrophilicity of the superabsorbent polymers, facilitating the diffusion of the solution into the molecule [67].

3.5.3. Effects of Saline Solutions on Swelling Behaviors

When developing materials for potential applications in hygienic products, the absorption of different concentrations of salt solutions is a very important parameter. In this section the superabsorbent polymers' absorbency of NaCl_{aq} solutions of 1 wt%, 2 wt%, 4 wt% and 8 wt% were analyzed. The properties of the external solution, such as charge valence and salt solution concentration, have a great influence on the swelling of superabsorbent polymers [68]. Figure 8A,B show the results of the liquid absorption and it can be seen that the equilibrium absorption of the salt by the superabsorbent polymers in the NaCl_{aq} solution clearly decreases with increasing concentration. The shrinkage of the products is largely due to the fact that with an increase in the concentration of the external salt solution, the difference in osmotic pressures decreases, and the influence of the penetrating Na⁺ counterions on the anionic groups (COO⁻, SO₃⁻) weakens the anion-anion repulsion between the carboxylate groups, thus reducing the swelling capacity [69]. The highest absorption values of the NaCl_{aq} solution were recorded for SS-g-P(AA-co-HEMA) reaching Q_{eq} of 93.3 (see Table 3) in 1 wt% NaCl_{aq} solution. For all three polymers the sorption of the NaCl_{aq} solution is lower than the sorption of pure water, and it decreases with the salt concentration. This is clearly seen from the graphs in Figure 7B–D, where the swelling dynamics is plotted for each polymer in every NaCl concentration. Additionally, in Table 3 the numerical parameters of the swelling curves and the experimental estimation of Q_{eq} are shown.

The research confirms the conclusion that all monovalent cationic forms with the same concentrations have a similar effect on the acrylate-based SAP capacity. The absorption capacity decreased several times (three to four times less) in the presence of salt ions compared to the absorption in deionized water. As already mentioned, the decrease in absorbency could result from a decrease in the osmotic pressure difference (ionic pressure) between the polymeric gel and the external solution, as the concentration of mobile ions between the gel and the aqueous phase decreases [70].

In order to investigate the effect of NaCl concentration on the swelling kinetics of the superabsorbent polymers in question, the increase in adsorbed mass over time was measured, and the swelling kinetics of the samples were plotted in Figure 7. As with deionized water, there was a sharp increase in sample swelling in the initial few minutes, and over time the line flattened approaching the equilibrium value. The superabsorbent polymers show sensitivity to NaCl solution concentration, due to the ionic strength influence on the dissociation equilibrium of both the deprotonable –COOH and protonable –NH₂ groups. The influence of ionic strength on the equilibrium swelling is shown in Figure 8A. The presented points correspond to the experimental value, while the lines show only a general trend and do not reflect any reasonable theoretical model. The general trend is the same for all studied absorbents, i.e., the absorbency decreases with the increase in the solution's ionic strength. The highest Q_{eq} values were found for polymer without additive of interpenetrating PVA (SS-g-P(AA-co-HEMA)). In the case of polymers with additional PVA, the system PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) shows better swelling parameters due to presence of –SO₃H groups.

4. Conclusions

Every day, research is carried out in many research centers to create a biodegradable superabsorbent that will meet the requirements of laws, regulations, and the demands of producers as well as consumers for disposable hygiene products. The biggest challenge is to obtain the products' excellent absorption properties, which is not easy when they must also be biodegradable. The presented research is part of a large project whose main goal is to obtain a disposable hygiene product to reduce the amount of plastics ending up in landfill.

By grafting polymerization, two superabsorbent polymers were synthesized based on starch: SS-g-P(AA-co-HEMA), and starch + PVA interpenetrating polymer networks: PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS), PVA/PS-g-P(AA-co-AM). The polymers were grafted

using a set of acrylic monomers such as acrylic acid (AA), 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA), poly(vinyl alcohol) (PVA), acrylamide (AM), and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS). The reactions were initiated with potassium persulfate and *N,N'*-methylenebisacrylamide was used as a crosslinker. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TA) confirmed the formation of the expected products and the cross-linking of chains. The examination of the morphology of the separated polymer grains using the scanning electron microscope (SEM) method confirmed that the obtained materials had a porous structure, which had a decisive influence on the absorption properties of individual polymers. SS-g-P(AA-co-HEMA) showed the greatest number of channels, spaces between layers and pores. Their positive impact on water uptake was confirmed by the results of swelling for deionized water. The pH has a significant influence on the swelling capacity; the more alkaline the environment, the higher the liquid absorption rate for all superabsorbent polymers tested. The highest value of Q_{eq} at pH 9.5 was found for the sample PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) due to presence of sulfonic groups. The swelling capacity of the materials decreased with the increasing concentration of the Na^+ ions. It can be assumed that the ionic repulsion between the charged groups incorporated into the gel matrix by external pH modulation is the main driving force responsible for the observed swelling characteristics. Analyzing the deionized water absorption rate parameter, the following series of absorbency was established: SS-g-P(AA-co-HEMA) > PVA/PS-g-P(AA-co-AM-co-AMPS) > PVA/PS-g-P(AA-co-AM), and the same absorbency decrease series was preserved in the salt solutions. Efforts to improve the swelling profile of superabsorbent polymers are still underway and we hope that the overall performance in terms of water absorption capacity and aqueous solutions will be improved by the further modification of similar hydrogel systems.

Supplementary Materials: The following are available online at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ijms22094325/s1>, Figure S1: FTIR spectra of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid), Figure S2: FTIR spectra of acrylic acid (AA), Figure S3: FTIR spectra of acrylamide (AM), Figure S4: FTIR spectra of potato starch (PS), Figure S5: FTIR spectra of potassium persulfate (KPS), Figure S6: FTIR spectra of *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA), Figure S7: FTIR spectra of poly(vinyl alcohol) (PVA), Figure S8: FTIR spectra of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS), Figure S9: FTIR spectra of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide), Figure S10: FTIR spectra of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA), Figure S11: FTIR spectra of soluble starch (SS), Figure S12: FTIR spectra of soluble starch-g-poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethylmethacrylate), Figure S13: TGA of *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA), Figure S14: DTA of *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBA), Figure S15: TGA of potassium persulfate (KPS), Figure S16: DTA of potassium persulfate (KPS), Figure S17: TGA of potato starch (PS), Figure S18: DTA of potato starch (PS), Figure S19: TGA of soluble starch (SS), Figure S20: DTA of soluble starch (SS), Figure S21: TGA of soluble starch-g-poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethylmethacrylate) before swelling, Figure S22: DTA of soluble starch-g-poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethylmethacrylate) before swelling, Figure S23: TGA of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) before swelling, Figure S24: DTA of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) before swelling, Figure S25: TGA of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) before swelling, Figure S26: DTA of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) before swelling, Figure S27: TGA of poly(vinyl alcohol) (PVA), Figure S28: DTA of poly(vinyl alcohol) (PVA), Figure S29: TGA of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, Figure S30: DTA of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, Figure S31: TGA of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) after swelling, Figure S32: DTA of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) after swelling, Figure S33: TGA of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) after swelling, Figure S34: DTA of poly(vinyl alcohol)/potato starch-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) after swelling, Figure S35: The specific decomposition temperatures read from DTA plots of the polymers.

Author Contributions: Conceptualization, E.C.; formal analysis, E.C.; visualization, E.C., J.N.; investigation, E.C.; methodology, E.C.; project administration, E.C.; resources, E.C.; supervision, J.N.; validation, J.N.; writing—original draft preparation, E.C.; writing—review and editing, J.N. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The Ministry of Science and Higher Education funded this research, within the implementation of the Ph.D. study of Elżbieta Czarnecka. This work was supported by statutory funds of Nicolaus Copernicus University in Toruń, Poland and budget of Plastica Sp. z o.o. in Frydrychowo, Poland.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Laftah, W.A.; Hashim, S.; Ibrahim, A.N. Polymer hydrogels: A review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50*, 1475–1486. [[CrossRef](#)]
2. Cipriano, B.H.; Banik, S.J.; Sharma, R.; Rumore, D.; Hwang, W.; Briber, R.M.; Raghavan, S.R. Superabsorbent hydrogels that are robust and highly stretchable. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4445–4452. [[CrossRef](#)]
3. Rodrigues, F.H.A.; Spagnol, C.; Pereira, A.G.B.; Martins, A.F.; Fajardo, A.R.; Rubira, A.F.; Muniz, E.C. Superabsorbent hydrogel composites with a focus on hydrogels containing nanofibers or nanowhiskers of cellulose and chitin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–13. [[CrossRef](#)]
4. Rosiak, J.M.; Yoshii, F. Hydrogels and their medical applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **1999**, *151*, 56–64. [[CrossRef](#)]
5. Sharma, K.; Kumar, V.; Kaith, B.S.; Kumar, V.; Som, S.; Kalia, S.; Swart, H.C. Synthesis, characterization and water retention study of biodegradable Gum ghatti-poly (acrylic acid-aniline) hydrogels. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *111*, 20–31. [[CrossRef](#)]
6. Bao, Y.; Ma, J.; Li, N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 76–82. [[CrossRef](#)]
7. De Oliveira, R.L.; da Silva Barud, H.; De Salvi, D.T.B.; Perotti, G.F.; Ribeiro, S.J.L.; Constantino, V.R.L. Transparent organic-inorganic nanocomposites membranes based on carboxymethylcellulose and synthetic clay. *Ind. Crop. Prod.* **2015**, *69*, 415–423. [[CrossRef](#)]
8. Ma, G.; Ran, F.; Yang, Q.; Feng, E.; Lei, Z. Eco-friendly superabsorbent composite based on sodium alginate and organo-loess with high swelling properties. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 53819–53828. [[CrossRef](#)]
9. Wei, Q. Fast-swelling porous starch-g-poly (acrylic acid) superabsorbents. *Iran. Polym. J.* **2014**, *23*, 637–643. [[CrossRef](#)]
10. Pathania, D.; Sharma, R.; Kalia, S. Graft copolymerization of acrylic acid onto gelatinized potato starch for removal of metal ions and organic dyes from aqueous system. *Adv. Mater. Lett.* **2012**, *3*, 259–264. [[CrossRef](#)]
11. Abdel-Halim, E.S.; Al-Deyab, S.S. Preparation of poly (acrylic acid)/starch hydrogel and its application for cadmium ion removal from aqueous solutions. *React. Funct. Polym.* **2014**, *75*, 1–8. [[CrossRef](#)]
12. Czarnecka, E.; Nowaczyk, J. Semi-Natural Superabsorbents Based on Starch-g-poly (acrylic acid): Modification, Synthesis and Application. *Polymers* **2020**, *12*, 1794. [[CrossRef](#)]
13. Athawale, V.D.; Lele, V. Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogels. *Carbohydr. Polym.* **1998**, *35*, 21–27. [[CrossRef](#)]
14. Lee, J.S.; Kumar, R.N.; Rozman, H.D.; Azemi, B.M.N. Pasting, swelling and solubility properties of UV initiated starch-graft-poly (AA). *Food Chem.* **2005**, *91*, 203–211. [[CrossRef](#)]
15. Zhang, J.; Wang, L.; Wang, A. Preparation and Swelling Behavior of Fast-Swelling Superabsorbent Hydrogels Based on Starch-g-Poly (acrylic acid-co-sodium acrylate). *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 612–620. [[CrossRef](#)]
16. Alharbi, K.; Ghoneim, A.; Ebid, A.; El-Hamshary, H.; El-Newehy, M.H. Controlled release of phosphorous fertilizer bound to carboxymethyl starch-g-polyacrylamide and maintaining a hydration level for the plant. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *116*, 224–231. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Hebeish, A.; Mousa, A.; Ramadan, M.A.; Saleh, A. New starch hybrids via etherification of poly (Acrylamide)-starch copolymers with acrylamide. *Egypt. J. Chem.* **2013**, *56*, 255–270. [[CrossRef](#)]
18. Li, A.; Liu, R.; Wang, A. Preparation of Starch-Graft-Poly (Acrylamide)/Attapulgit Superabsorbent Composite. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**. [[CrossRef](#)]
19. Çelik, M.; Saçak, M. Synthesis and characterization of starch-poly (methyl methacrylate) graft copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 53–57. [[CrossRef](#)]
20. Sadeghi, M. Synthesis of starch-g-poly (acrylic acid-co-2-hydroxy ethyl methacrylate) as a potential pH-sensitive hydrogel-based-drug delivery system. *Turk. J. Chem.* **2011**, *35*, 723–733. [[CrossRef](#)]

21. Singh, V.; Tiwari, A.; Pandey, S.; Singh, S.K. Peroxydisulfate initiated synthesis of potato starch-graft-poly(acrylonitrile) under microwave irradiation. *Express Polym. Lett.* **2007**, *1*, 51–58. [[CrossRef](#)]
22. Kenawy, E.R.; Kamoun, E.A.; Mohy Eldin, M.S.; El-Meligy, M.A. Physically crosslinked poly (vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical applications. *Arab. J. Chem.* **2014**, *7*, 372–380. [[CrossRef](#)]
23. Zhang, C.; Easteal, A.J. Study of free-radical copolymerization of N-isopropylacrylamide with 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 2563–2569. [[CrossRef](#)]
24. Xu, K.; Zhang, W.D.; Yue, Y.M.; Wang, P.X. Swelling behaviors of a three-component copolymer (starch graft sodium acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-propanosulfonic acid) synthesized by microwave polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 1050–1054. [[CrossRef](#)]
25. Deraman, N.F.; Mohamed, N.R.; Romli, A.Z. Swelling kinetics and characterization of novel superabsorbent polymer composite based on mung bean starch-filled poly (acrylic acid)-graft-waste polystyrene. *Int. J. Plast. Technol.* **2019**, *23*, 188–194. [[CrossRef](#)]
26. El-Hamshary, H.; Fouda, M.M.G.; Moydeen, M.; El-Newehy, M.H.; Al-Deyab, S.S.; Abdel-Megeed, A. Synthesis and antibacterial of carboxymethyl starch-grafted poly (vinyl imidazole) against some plant pathogens. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *72*, 1466–1472. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Ismail, H.; Irani, M.; Ahmad, Z. Starch-based hydrogels: Present status and applications. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2013**, *62*, 411–420. [[CrossRef](#)]
28. Li, X.; Xu, S.; Wang, J.; Chen, X.; Feng, S. Structure and characterization of amphoteric semi-IPN hydrogel based on cationic starch. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 688–693. [[CrossRef](#)]
29. Miao, X. *Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Derivatives of Polysaccharides*; Other [q-bio.OT]; Université de Grenoble: Grenoble, France; Sichuan University: Chengdu, China, 2011.
30. Zhu, B.; Ma, D.; Wang, J.; Zhang, S. Structure and properties of semi-interpenetrating network hydrogel based on starch. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *133*, 448–455. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Khan, S.; Ullah, A.; Ullah, K.; Rehman, N.U. Insight into hydrogels. *Des. Monomers Polym.* **2016**, *19*, 456–478. [[CrossRef](#)]
32. Dragan, E.S.; Apopei, D.F. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes. *Chem. Eng. J.* **2011**, *178*, 252–263. [[CrossRef](#)]
33. Del Real, A.; Wallander, D.; Maciel, A.; Cedillo, G.; Loza, H. Graft copolymerization of ethyl acrylate onto tamarind kernel powder, and evaluation of its biodegradability. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *117*, 11–18. [[CrossRef](#)]
34. Qin, Q.; Tang, Q.; Li, Q.; He, B.; Chen, H.; Wang, X.; Yang, P. Incorporation of H₃PO₄ into three-dimensional polyacrylamide-graft-starch hydrogel frameworks for robust high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 4447–4458. [[CrossRef](#)]
35. Xu, Z.; Fei, Q.; Zhang, X. Synthesis of the starch grafting of superabsorbent and high oil-absorbing resin. *J. Environ. Sci.* **2013**, *25*, S97–S100. [[CrossRef](#)]
36. Wang, J.; Wei, J. Interpenetrating network hydrogels with high strength and transparency for potential use as external dressings. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *80*, 460–467. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Tang, Q.; Sun, X.; Li, Q.; Wu, J.; Lin, J. Fabrication of a high-strength hydrogel with an interpenetrating network structure. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *346*, 91–98. [[CrossRef](#)]
38. Kaity, S.; Ghosh, A. Comparative bio-safety and in vivo evaluation of native or modified locust bean gum-PVA IPN microspheres. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *72*, 883–893. [[CrossRef](#)]
39. Meng, Y.; Ye, L. Synthesis and swelling property of superabsorbent starch grafted with acrylic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid. *J. Sci. Food Agric.* **2017**, *97*, 3831–3840. [[CrossRef](#)]
40. Anirudhan, T.S.; Rejeena, S.R. Poly (acrylic acid-co-acrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)-grafted nanocellulose/poly (vinyl alcohol) composite for the in vitro gastrointestinal release of amoxicillin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 8657–8668. [[CrossRef](#)]
41. Abdallah, A.M. The effect of hydrogel particle size on water retention properties and availability under water stress. *Int. Soil Water Conserv. Res.* **2019**, *7*, 275–285. [[CrossRef](#)]
42. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts by Socrates, George: Very Good Spiral-Bound (2004)* | WeBuyBooks; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2004; ISBN 0470093072.
43. Dankar, I.; Haddarah, A.; Omar, F.E.L.; Pujolà, M.; Sepulcre, F. Characterization of food additive-potato starch complexes by FTIR and X-ray diffraction. *Food Chem.* **2018**, *260*, 7–12. [[CrossRef](#)]
44. Sadeghi, M.; Hosseinzadeh, H. Studies on graft copolymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate onto kappacarrageenan initiated by ceric ammonium nitrate. *J. Chil. Chem. Soc.* **2010**, *55*, 497–502. [[CrossRef](#)]
45. Figueiredo, A.G.P.R.; Figueiredo, A.R.P.; Alonso-varona, A.; Fernandes, S.C.M.; Palomares, T.; Rubio-azpeitia, E.; Barros-timmons, A.; Silvestre, A.J.D.; Neto, C.P.; Freire, C.S.R. Biocompatible Bacterial Cellulose-Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) Nanocomposite Films. *Biomed. Res. Int.* **2013**, *2013*, 698141. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Bhattacharya, S.S.; Mishra, A.; Pal, D.; Ghosh, A.K.; Ghosh, A.; Banerjee, S.; Sen, K.K. Synthesis and Characterization of Poly (acrylic acid)/Poly (vinyl alcohol)-xanthan Gum Interpenetrating Network (IPN) Superabsorbent Polymeric Composites. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2012**, *51*, 878–884. [[CrossRef](#)]

47. Dai, H.; Zhang, Y.; Ma, L.; Zhang, H.; Huang, H. Synthesis and response of pineapple peel carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/graphene oxide hydrogels Synthesis and response of pineapple peel carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/graphene oxide hydroge. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *215*, 366–376. [[CrossRef](#)]
48. Limparyoon, N.; Seetapan, N.; Kiatkamjornwong, S. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid and associated sodium salt superabsorbent copolymer nanocomposites with mica as fire retardants. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1054–1063. [[CrossRef](#)]
49. Omidian, H.; Rocca, J.G.; Park, K. Advances in superporous hydrogels. *J. Control. Release* **2005**, *102*, 3–12. [[CrossRef](#)]
50. Chen, J.; Park, K. Synthesis of fast-swelling, superporous sucrose hydrogels. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *41*, 259–268. [[CrossRef](#)]
51. Badiger, M.V.; McNeill, M.E.; Graham, N.B. Porogens in the preparation of microporous hydrogels based on poly (ethylene oxides). *Biomaterials* **1993**, *14*, 1059–1063. [[CrossRef](#)]
52. Pourjavadi, A.; Kurdtabar, M.; Ghasemzadeh, H. Salt- and pH-resisting collagen-based highly porous hydrogel. *Polym. J.* **2008**, *40*, 94–103. [[CrossRef](#)]
53. Gotoh, T.; Nakatani, Y.; Sakohara, S. Novel synthesis of thermosensitive porous hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 895–906. [[CrossRef](#)]
54. Yang, F.; Li, G.; He, Y.G.; Ren, F.X.; Wang, G. Xiang Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78*, 95–99. [[CrossRef](#)]
55. Hua, S.; Wang, A. Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly (acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 79–84. [[CrossRef](#)]
56. Sadeghi, M.; Yarahmadi, M. Synthesis and characterization of superabsorbent hydrogel based on chitosan-g-poly (acrylic acid-coacrylonitrile). *Afr. J. Biotechnol.* **2011**, *10*, 12265–12275. [[CrossRef](#)]
57. Liu, J.; Li, Q.; Su, Y.; Yue, Q.; Gao, B.; Wang, R. Synthesis of wheat straw cellulose-g-poly (potassium acrylate)/PVA semi-IPNs superabsorbent resin. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94*, 539–546. [[CrossRef](#)]
58. Huang, Y.; Lu, J.; Xiao, C. Thermal and mechanical properties of cationic guar gum/poly (acrylic acid) hydrogel membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1072–1081. [[CrossRef](#)]
59. Qiao, D.; Liu, H.; Yu, L.; Bao, X.; Simon, G.P.; Petinakis, E.; Chen, L. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *147*, 146–154. [[CrossRef](#)]
60. Chem, T.J. Swelling Behavior of Acrylamide-2-Hydroxyethyl. *Turk. J. Chem.* **2000**, *24*, 147–156.
61. Bajpai, S.K. Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: Synthesis and swelling characterization. *React. Funct. Polym.* **2005**, *62*, 271–283. [[CrossRef](#)]
62. Xie, H. Study on the Preparation of Superabsorbent Composite of Chitosan-g-poly (Acrylic Acid)/Kaolin by In-situ Polymerization. *Int. J. Chem.* **2011**, *3*, 69–74. [[CrossRef](#)]
63. Ismail, H.; Irani, M.; Ahmad, Z. Utilization of Waste Polystyrene and Starch for Superabsorbent Composite Preparation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 4195–4202. [[CrossRef](#)]
64. Zhang, J.; Bhat, R.; Jandt, K.D. Temperature-sensitive PVA/PNIPAAm semi-IPN hydrogels with enhanced responsive properties. *Acta Biomater.* **2009**, *5*, 488–497. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Gharekhani, H.; Olad, A.; Mirmohseni, A.; Bybordi, A. Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly (AA-co-AAm) and rice husk ash: Synthesis, characterization, and swelling kinetic studies. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *168*, 1–13. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
66. Olad, A.; Doustdar, F.; Gharekhani, H. Starch-based semi-IPN hydrogel nanocomposite integrated with clinoptilolite: Preparation and swelling kinetic study. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *200*, 516–528. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
67. Mandal, B.; Kumar, S. Synthesis of interpenetrating network hydrogel from poly (acrylic acid-co-hydroxyethyl methacrylate) and sodium alginate: Modeling and kinetics study for removal of synthetic dyes from water. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *98*, 257–269. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
68. Mohana Raju, K.; Padmanabha Raju, M.; Murali Mohan, Y. Synthesis of superabsorbent copolymers as water manageable materials. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 768–772. [[CrossRef](#)]
69. Spagnol, C.; Rodrigues, F.H.A.; Neto, A.G.V.C.; Pereira, A.G.B.; Fajardo, A.R.; Radovanovic, E.; Rubira, A.F.; Muniz, E.C. Nanocomposites based on poly(acrylamide-co-acrylate) and cellulose nanowhiskers. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 454–463. [[CrossRef](#)]
70. Gils, P.S.; Ray, D.; Mohanta, G.P.; Manavalan, R.; Sahoo, P.K. Designing of new acrylic based macroporous superabsorbent polymer hydrogel and its suitability for drug delivery. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2009**, *1*, 43–54.

Czarnecka E., Nowaczyk J., Prochoń M., Masek A., *Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin*, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23 (10), 5386, [doi: 10.3390/ijms23105386](https://doi.org/10.3390/ijms23105386).



Article

Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin

Elżbieta Czarnecka ^{1,2,*} , Jacek Nowaczyk ^{1,*} , Mirosława Prochoń ³ and Anna Masek ³

¹ Physical Chemistry and Physico-Chemistry of Polymers, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, 7 Gagarina Street, 87-100 Toruń, Poland

² Plastica Sp. Z O.O., Frydrychowo 55, 87-410 Kowalewo Pomorskie, Poland

³ Institute of Polymers and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, 16 Stefanowskiego Street, 90-537 Lodz, Poland; mirosława.prochon@p.lodz.pl (M.P.); anna.masek@p.lodz.pl (A.M.)

* Correspondence: elzbieta.czarnecka@tzmo-global.com (E.C.); jacek.nowaczyk@umk.pl (J.N.)

Abstract: Due to the growing demand for sustainable hygiene products (that will exhibit biodegradability and compostability properties), the challenge of developing a superabsorbent polymer that absorbs significant amounts of liquid has been raised so that it can be used in the hygiene sector in the future. The work covers the study of the swelling and dehydration kinetics of hydrogels formed by grafting polymerization of carboxymethyl starch (CMS) and chitosan (Ch). Vanillin (Van) was used as the crosslinking agent. The swelling and dehydration kinetics of the polymers were measured in various solutes including deionized water buffers with pH from 1 to 12 and in aqueous solutions of sodium chloride at 298 and 311 K. The surface morphology and texture properties of the analyzed hydrogels were observed by scanning electron microscopy (SEM). The influence of this structure on swelling and dehydration is discussed. Fourier transform infrared (FTIR) analyses confirmed the interaction between the carboxymethyl starch carbonyl groups and the chitosan amino groups in the resulting hydrogels. Additionally, spectroscopic analyses confirmed the formation of acetal crosslink bridges including vanillin molecules. The chemical dynamics studies revealed that new hydrogel dehydration kinetics strongly depend on the vanillin content. The main significance of the study concerns the positive results of the survey for the new superabsorbent polymer material, coupling high fluid absorbance with biodegradability. The studies on biodegradability indicated that resulting materials show good environmental degradability characteristics and can be considered true biodegradable superabsorbent polymers.

Keywords: carboxymethyl starch; chitosan; biodegradation; hydrogel; superabsorbent polymer; polysaccharide; biomaterial



Citation: Czarnecka, E.; Nowaczyk, J.; Prochoń, M.; Masek, A. Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 5386. <https://doi.org/10.3390/ijms23105386>

Academic Editor: Katsuhiko Ariga

Received: 7 April 2022

Accepted: 9 May 2022

Published: 11 May 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Superabsorbent polymers (SAPs) found their large-scale industrial application in the mid-1970s as an active additive to the absorbent core of hygiene products. Since then, the development of the hygiene products industry was coupled with the evolution of superabsorbent materials. The term superabsorbent is attributed to substances capable of absorbing fluids in amounts exceeding 100 times their dry mass [1]. The ability to absorb large amounts of liquid and bind it inside the polymer network is a common feature of most polymeric hydrogels, making these polymers an obvious source of SAP candidates. The most efficient SAPs were those with a polyacrylate polymeric backbone. They are now widely used and studied as hydrogel polyelectrolytes owing their properties to the presence of ionogenic side groups. The solvation process (usually hydration) of ions fixed to a polymer network results in the enormous swelling of the material. The solvent trapped in the solvation spheres of those ions is bonded strong enough to prevent leakage from the swollen material.

The application of SAPs as active additives to the absorbent core of the hygienic product allowed the design of goods, such as superabsorbent disposable diapers and hyper-thin hygienic pads, which became important parts of modern life in developed countries. At the beginning of the SAPs evolution, two factors played the leading role in controlling the direction of further innovations. They were, increased sorption capacity and sorption stability. Recently, however, those factors have been overwhelmed by another related to the increasing environmental awareness of consumers, the biodegradability of postconsumer waste. Consequently, the important task driving the innovations in the hygiene products industry is the development of biodegradable SAPs [2]. It seems an irony because following the history of SAP development one can notice that the first patent on the use of SAPs as an absorbent in diapers concerned chemically crosslinked starch and cellulose, i.e., biodegradable polymers [3].

The trends of contemporary society to buy eco-friendly goods together with depleting crude oil resources, motivate scientists and research centers to increase their interest in biopolymer-based materials [4–6]. As part of a large group of natural polymers, starch plays an important role due to its positive characteristics: non-toxicity, biocompatibility, renewable, easy availability, and low price, which makes it widely used in many industries [7,8]. Native starch suffers; however, from several drawbacks, such as difficulty to control viscosity after gelation, the tendency to retrogradation, insolubility in cold water, clouding of gels/water solutions, unsatisfactory mechanical properties, and rapid degradation. In order to minimize the negative properties of native starch, a variety of chemical modifications are increasingly being used [9].

According to the literature, carboxymethyl starch (CMS) is one of the most important starch derivatives. The first scientific report on CMS was published in 1924 by Chowdhury and has been of great interest ever since [10]. Carboxymethylation of cassava, corn, and potato starch already belonged to the most common methods of CMS synthesis. The process involves the etherification of free hydroxyl groups of starch with carboxymethyl groups ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$) [11]. Carboxymethyl starch is a water-soluble derivative with an ionogenic group bearing a negative charge after dissociation. It can be treated as a green polymer that is useful in many industries, such as environmental protection, cosmetics, medicine, pharmacy, food industry, and many others [12]. The degree of substitution of glucoside units determines the properties of the synthesized CMS, such as pH, gelatinization temperature, the viscosity of aqueous solutions, stability during storage, and dissolution rate [13–15].

Chitosan is a linear polysaccharide that is commonly available and partially acetylated (1-4)-2-amino-2-deoxy- β -glucan [16,17]. It is obtained from mushrooms, shrimp shells, and crustaceans and commercially produced by the deacetylation of chitin [18] with various degrees of deacetylation (DDA) and molecular weight (Mw). Chitosan is a weak base polyelectrolyte, biocompatible, biodegradable, and biofunctional; it is insoluble in water and common organic solvents. On the other hand, it easily dissolves in aqueous solutions of organic acids at a pH below 6.3, due to the conversion of glucosamine units into a protonated form NH_3^+ [19]. Solvation of these cations results in significant chain separation and a decrease in the intermolecular forces preventing dissolution in water.

The evolution of SAPs focused on mastering their performances lead through the introduction of acrylic monomers bearing ionogenic groups. This includes the introduction of crosslinkers with multiple vinyl moieties. Recently, increasing attention has been paid to green and natural chemistry and so scientists are searching for natural cross-linking factors that will eliminate toxic and nondegradable vinyl compounds. In this study, vanillin was used as a cross-linking agent due to its aldehyde group. Vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) produced from sugar beet and vanilla pods has many applications in the pharmaceutical, perfumery, beverage, and food industries. The aim of the study was to obtain a biodegradable superabsorbent derived only from natural substrates. The obtained products with different content of cross-linking agents were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and infrared Fourier

spectroscopy (FTIR); the swelling properties in the water, sodium chloride solutions, and various aqueous solutions with different pH were examined.

2. Results and Discussion

2.1. Chemical Structure of the Products

Due to the specific properties of the polymers obtained in the course of the study, particularly the insolubility in common solvents necessary for most analytical methods, the only reasonable way to investigate their chemical structure was infrared spectroscopy. However, this is not the best way for chemical structure determination; it is widely used and generally accepted as a common way of insoluble polymeric materials' characterization [20]. The analysis of reaction mechanisms and the possible structure of products was based on the general knowledge of reagent properties and similar reports in the literature [21].

Both chitosan and CMS are members of a polysaccharide family characterized by repeating units derived from glucopyranose rings. The repeating units of chitosan differ from basic glucopyranose in one amine group at position 2 and CMS in the carboxymethylated OH group at C6. Apart from the above-mentioned features, the structures are similar, with the presence of two hydroxyl groups susceptible to the formation of hydrogen bonds. The initial polymers are water-soluble and form a compatible polymer blend. According to the literature, chitosan blends are mainly prepared through solution mixing of the polymers [22]. Chitosan amine groups present on the main chain introduce specific reactivity to the polymer. In practice, they mainly serve as hydrogen bond donors or acceptors. These amine groups can also serve as Lewis bases, controlling the polymer dissolution dependence on pH and taking part in specific reactions, i.e., with carbonyl groups. In the aqueous environment, the competition with abundant water molecules decreases the likelihood of reaction between -NH_2 and >C=O but this kind of interchain bonding between CMS and chitosan results in the formation of a 3D polymer network regarded as an interpenetrating network. In order to verify the formation of amide linkages between chitosan's amine group and CMS's carbonyl substituent, the analysis of adequate infrared spectra was conducted according to the following procedure. First, the spectra of initial polymers and chitosan/CMS mixture were recorded and normalized with respect to a band at 2912 cm^{-1} . The band corresponds with antisymmetric C-H stretching that was found to be invariant in the studied systems. After normalization, the spectra of initial polymers were numerically added using software delivered with the apparatus. Then the simulated spectrum was overlapped with the corresponding spectrum of polymer mixture and their juxtaposition is presented in Figure 1. As shown in the graph, the simulated spectrum (blue line) is similar to the real spectrum (black line) of the mixture. Apart from some intensity fluctuation that can be attributed to the differences in data manipulation necessary to obtain simulated spectra, a few differences can be pointed out as significant.

In the spectrum of reagents (blue), there are visible bands at 1664 , 1590 , and 1510 cm^{-1} , absent in the spectrum of the mixture (black) in this region, though, a broadband with a maximum at 1555 cm^{-1} can be found. The explanation of these changes seems straightforward since the bands at 1664 and 1590 cm^{-1} can be attributed to SMS's carboxyl group and the bands at 1510 cm^{-1} correspond with the primary amine group in chitosan, their disappearance indicates the reaction involving these groups. Such a reaction results in the formation of an amide junction. The spectroscopic proof of amides is the occurrence of the band with a maximum at 1555 cm^{-1} in the spectra of the mixture and a small new signal at 1321 cm^{-1} . Both the bands correspond with amide group vibrations. To achieve conditions convenient for this kind of crosslinking the polymer coils need to be untangled and separate counterpart chains should occupy neighboring space. Observed spectroscopic features prove that the situation occurs frequently enough to be noticed on the FTIR spectra.

To promote the crosslinking necessary for an appropriate hydrogel that can be further dried to obtain a superabsorbent gel, a crosslinking agent was added. In our case, the role was given to vanillin having a reactive carbonyl group attached to the phenyl ring. The low-molecular-weight molecules of vanillin can easily penetrate the interior of swollen coils

of the polymers and interact with amine and/or hydroxyl groups. The aldehyde group of vanillin can react with amine groups on chitosan chains forming imine links $-N=CH-$ (see Figure 15) [21,23] the loose end of the vanillin residue has a hydroxyl group serving as a hydrogen bond donor or acceptor. This hydroxyl group can form strong hydrogen bonds with hydroxyl groups of glucose residues on other chains or other parts of the same chain, preferably with the $-OH$ group attached to C-6 since it has less spherical hindrances than the other hydroxyl groups in a chitosan repeatable unit. This leads to crosslinking between chitosan chains. Alternatively, the end could be blocked by a hydrogen bond with acetic acid present in the mixture. Another possible crosslinking of chitosan by vanillin according to literature involves the reaction of the aldehyde group from vanillin with a hydroxyl group on the chain-forming hemiacetal, a further reaction with another hydroxyl group affords an acetal bridge between the two chains. The mechanism of this reaction is given in the literature [21]. Although this kind of reaction is not discussed in the literature as a typical chemical modification of polysaccharides [23], the spectroscopic analyses seem to support the occurrence of this reaction. Acetal bridges are characterized by a specific band at about 1005 cm^{-1} and in the case of polysaccharides it will overlap with the variety of C-O-C bonds present in the polymer chain. Nevertheless, a thorough analysis of FTIR spectra recorded for the Chitosan/CMS/Vanillin system containing increasing content of the last has shown a significant increase of the band centered at 1005 cm^{-1} .

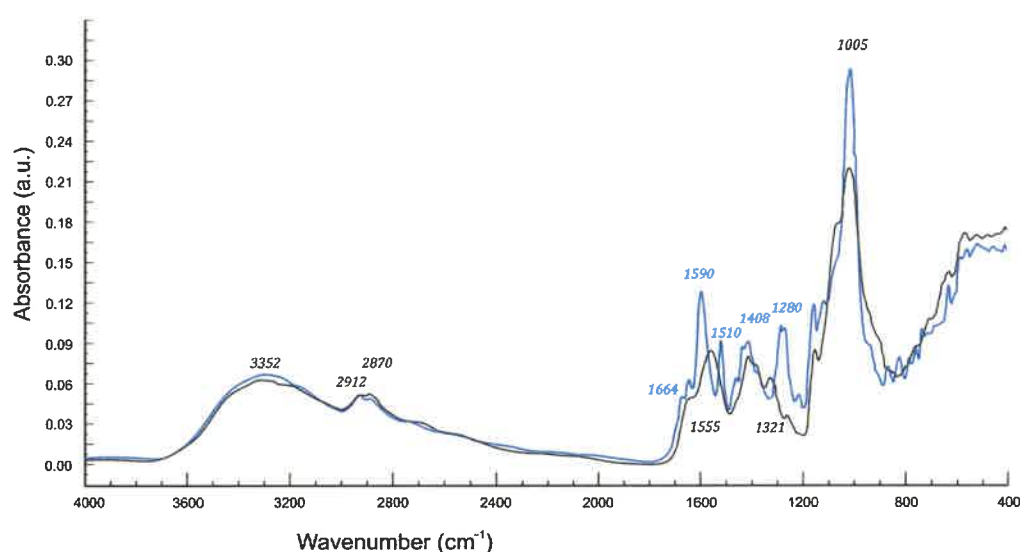


Figure 1. FTIR spectra of Chitosan/CMS mixture (black) vs. pure polymers' spectra superposition (blue).

The investigation of this mechanism is based on the infrared study of vanillin content influence on the polymer spectrum. In order to study the effect of a set of polymers, Chitosan/CMS/Van with different content of vanillin was prepared and studied spectroscopically. The recorded spectra of these polymers were qualitatively similar as shown in the original spectra included in Supplementary Materials Figures S1–S10. The spectra were transformed into absorption curves and normalized with respect to a band at 2912 cm^{-1} . The intensity of the most prominent bands was tabularized and subjected to correlation analysis. The collection of specific intensities is shown in Table 1.

Based on the specific peak intensity the correlation analysis was conducted and the corresponding correlation matrix is given in Table 2.

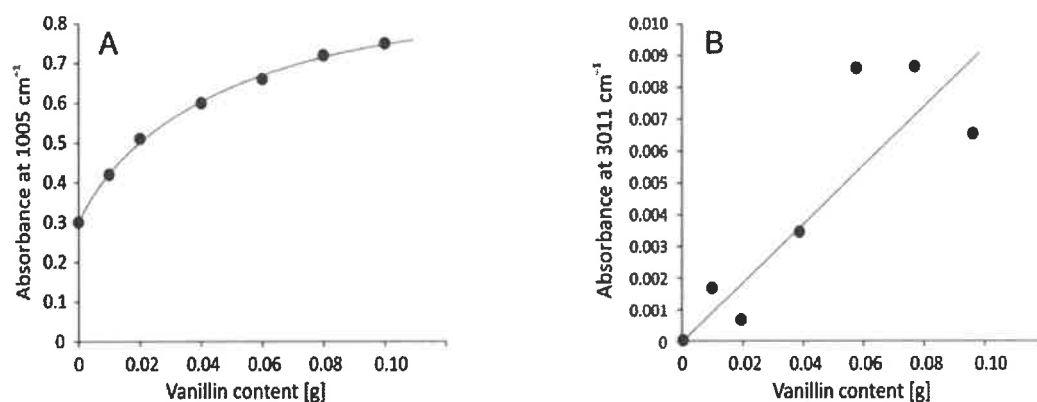
It was found that the highest correlation with vanillin content was with bands at 1064 and 1005 cm^{-1} , which are correlated with each other since they correspond with the vibration of the same family of bonds C-O-C. There is also a significant correlation with the band at 3011 cm^{-1} corresponding with the C-H stretching vibration of the benzene ring, which is characteristic of vanillin as the only aromatic compound in the system. Figure 2 shows the plots of respective relationships.

Table 1. The intensity of important bands in the FTIR spectra of studied polymers.

Peak Position (cm ⁻¹)	Ch(1)/CMS(1)/Van(0)	Ch(1)/CMS(1)/Van(0.01)	Ch(1)/CMS(1)/Van(0.02)	Ch(1)/CMS(1)/Van(0.04)	Ch(1)/CMS(1)/Van(0.06)	Ch(1)/CMS(1)/Van(0.08)	Ch(1)/CMS(1)/Van(0.10)
3352	0.2503	0.1948	0.3605	0.2992	0.7009	0.6933	0.3780
3011	0.0000	0.0016	0.0006	0.0034	0.0088	0.0086	0.0062
2912	0.0291	0.0322	0.0306	0.0306	0.0321	0.0292	0.0287
1639	0.0585	0.0432	0.0581	0.0592	0.0888	0.0864	0.0752
1558	0.0973	0.0701	0.0909	0.1172	0.1674	0.1603	0.1482
1406	0.0749	0.0525	0.0583	0.0818	0.1161	0.1159	0.1205
1375	0.0721	0.0558	0.0693	0.0780	0.1108	0.1154	0.1232
1317	0.0605	0.0469	0.0579	0.0738	0.0998	0.0924	0.0967
1259	0.0187	0.0148	0.0222	0.0194	0.0321	0.0432	0.0332
1150	0.0983	0.0767	0.0844	0.1164	0.1366	0.1408	0.1397
1064	0.2399	0.2700	0.3240	0.3524	0.4180	0.4440	0.5197
1005	0.3025	0.4207	0.5099	0.6001	0.6603	0.7202	0.7501
Vanillin content	0.0000	0.0100	0.0200	0.0400	0.0600	0.0800	0.1000

Table 2. Correlation matrix of FTIR peaks and vanillin content.

	3352	3011	1639	1558	1406	1375	1317	1259	1150	1064	1005	
3352	1											
3011	0.774	1										
1639	0.875	0.813	1									
1558	0.760	0.872	0.951	1								
1406	0.578	0.806	0.857	0.943	1							
1375	0.573	0.779	0.843	0.902	0.966	1						
1317	0.639	0.835	0.888	0.975	0.965	0.941	1					
1259	0.759	0.758	0.836	0.784	0.758	0.827	0.725	1				
1150	0.566	0.800	0.829	0.947	0.972	0.918	0.959	0.730	1			
1064	0.391	0.686	0.594	0.702	0.762	0.862	0.792	0.680	0.748	1		
1005	0.463	0.742	0.567	0.681	0.655	0.733	0.732	0.652	0.697	0.925	1	
Van	0.399	0.726	0.606	0.726	0.806	0.885	0.803	0.724	0.799	0.983	0.911	1

Figure 2. The intensity of the band at 1005 cm⁻¹ (A) and 3011 cm⁻¹ (B) vs. vanillin content in polymers.

The intensity of bands corresponding with aromatic ring C–H vibrations are small and partially disturbed by the noise which explains the not ideal correlation. On the other hand, the strongest band in the spectra at 1005 cm⁻¹ shows logarithmic dependence of C–O–C absorbance and crosslinker concentration. According to this, one can conclude that although the acetal crosslinking increases with the vanillin content, at some point it will reach its maximum and further addition of crosslinker would not affect the polymer.

Apart from acetal links, vanillin forms also amide bonds with the amine groups of chitosan which is evidenced by the significant correlation between vanillin content and amide bands (especially the so-called amide III band at 1375 cm^{-1}).

It is important to remember that hydrogen bonds play important role in such systems and these bonds are relatively stable at low temperatures and can be easily broken by small polar molecules, e.g., acids and ethanol. Too many hydrogen bonds in the system lead to a reduction of the elasticity of the polymer. Therefore, small molecules of vanillin competing in hydrogen bond formation with neighboring chains can act as plasticizers. Chitosan has a “rigid” structure of chains, which hindered the diffusion of liquids; the use of vanillin and its combination with carboxymethyl starch caused the chains to relax. Appropriate free mobility of polymer molecules and an appropriate amount of free amino groups contribute to increasing the absorptive properties of this hydrogel.

2.2. Infrared Spectra Discussion

The FTIR technique was used to identify the structural features of obtained materials (Figure 3 and Supplementary Materials: Figures S1–S14).

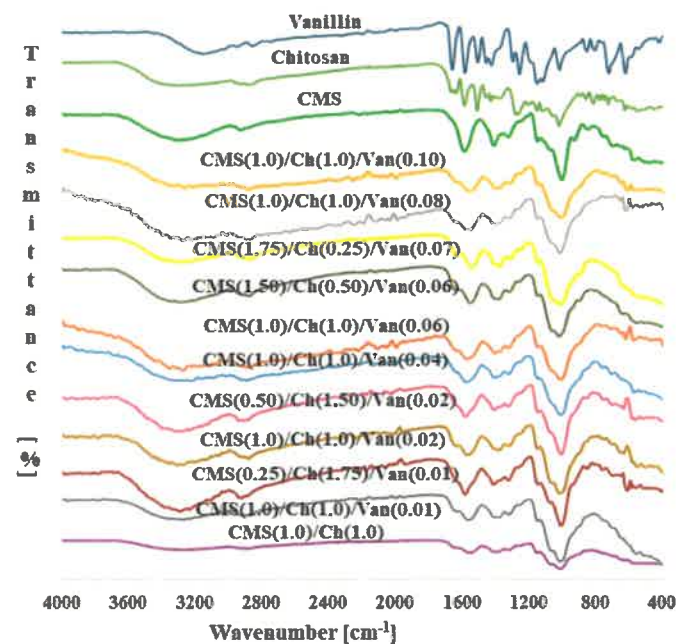


Figure 3. FTIR spectra of polymer samples with different amounts of crosslinking agent and raw materials used for syntheses.

In the FTIR spectrum of carboxymethyl starch, there is a broad peak between 3000 and 3500 cm^{-1} , which corresponds to the O–H stretch vibration. Another band at about 2927 cm^{-1} can be attributed to the stretching vibrations of C–H bonds [9,24]. The carboxyl group in the CMS shows intense absorption peaks at 1589 cm^{-1} and 1411 cm^{-1} , resulting from symmetric and asymmetric vibrations, respectively [25,26]. The spectrum of chitosan shows a broad absorption band ranging from 3000 to 3500 cm^{-1} , which results from overlapping signals of stretching vibrations of N–H and O–H bonds in $-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$ groups, respectively. Similar to the previous case, the two bands at 2926 cm^{-1} and 2873 cm^{-1} correspond to the stretching modes of C–H bonds [27]. The bands located at the 1665 and 1638 cm^{-1} correspond to the stretching vibration of the C=O bonds of the acetylated units (so-called amide I vibrations of N–C=O), usually reported in the range of 1649 – 1667 cm^{-1} . The peak at about 1588 cm^{-1} can be assigned to the antisymmetric deformations of the amine $-\text{NH}_2$ group (the same band is suspected to occur in protonated primary amines) [28] characteristic of non-acetylated units [9]. The skeletal vibrations including the C–O stretching typical for saccharide structures occur at 1022 and 1062 cm^{-1} [28,29]. Synthesized polymers

differ in the content of natural counterparts (chitosan and carboxymethyl starch) and the amount of biological crosslinker (vanillin).

2.3. Thermal Analysis

When planning to obtain excellent hygiene products, the thermal properties of the materials should be taken into account. This is important due to the various conditions of storage and use, and most importantly, when the product comes into contact with the body of an adult or a child. The thermal analysis method was used to investigate the thermal stability and degradation profile of simple polymers (chitosan and carboxymethyl starch) and their superabsorbent polymers cross-linked with vanillin. Numerical values of the tests are collected in Table 3.

Table 3. TG data for samples composed of chitosan and carboxymethyl starch with different vanillin content.

Name Sample	Weight Change [%] at		Temperature [°C] at 50% Weight Change	Temperature of Complete Decomposition [°C]
	120 °C (w _{120 °C})	275 °C (w _{275 °C})		
Chitosan	6.86	52.95	271.27	264.95
CMS	7.56	45.58	283.27	262.59
CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10)	10.53	26.15	335.69	286.85
CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08)	12.91	28.67	321.13	288.46
CMS(1)/Ch(1)/Van(0.06)	11.95	26.81	327.35	291.34
CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)	10.32	28.82	327.70	285.05
CMS(1)/Ch(1)	13.35	23.90	317.34	302.12

The five percent weight loss for all samples at about 120° C represents the amount adsorbed by hydroxyl and amine groups and bound water. When analyzing the thermal decomposition of CMS, it can be seen that the main decomposition stage occurs at about 263 °C with about a 35% weight loss. The degree of substitution (DS) of acetylated starches influences their thermal stability. The higher the DS, the lower the thermal stability due to the hydrophilic nature of the carboxymethyl groups which facilitate thermal decomposition [30]. The TGA curve of pure chitosan shows the main degradation step at about 265 °C with a weight loss of about 44%, which may be related to chain breakdown depolymerization and cleavage of glycosidic bonds [31]. The TGA/DTG curves of raw materials and obtained polymers are rather similar. The main stages of decomposition occurred in similar temperature ranges, which indicates that crosslinking with vanillin does not influence the thermal properties of these biodegradable materials significantly.

The mass change results collected in Table 3 show that the moisture content of carboxymethyl starch is lower than that for chitosan. This may be explained by the higher hydrogen association of chitosan chains. The data presented in Figure 4 and in Table 3 clearly show that the thermal stability parameters, in particular, the T_{50%} values, depend on the amount of vanillin contained in the superabsorbent polymers. The addition of vanillin increases the decomposition temperature of the samples and reduces the weight loss compared to the raw polymers.

Chitosan and carboxymethyl starch materials with varying vanillin concentrations had a higher decomposition temperature, with one major weight loss at around 288 °C, compared to pure polymers, which showed several stages of weight loss (Supplementary Materials: Figures S26 and S28). However, the most thermally stable turned out to be the superabsorbent without the addition of vanillin (Table 3).

The obtained results confirm the good compatibility between carboxymethyl starch and chitosan, showing a strong interaction between the chains of these two polymers.

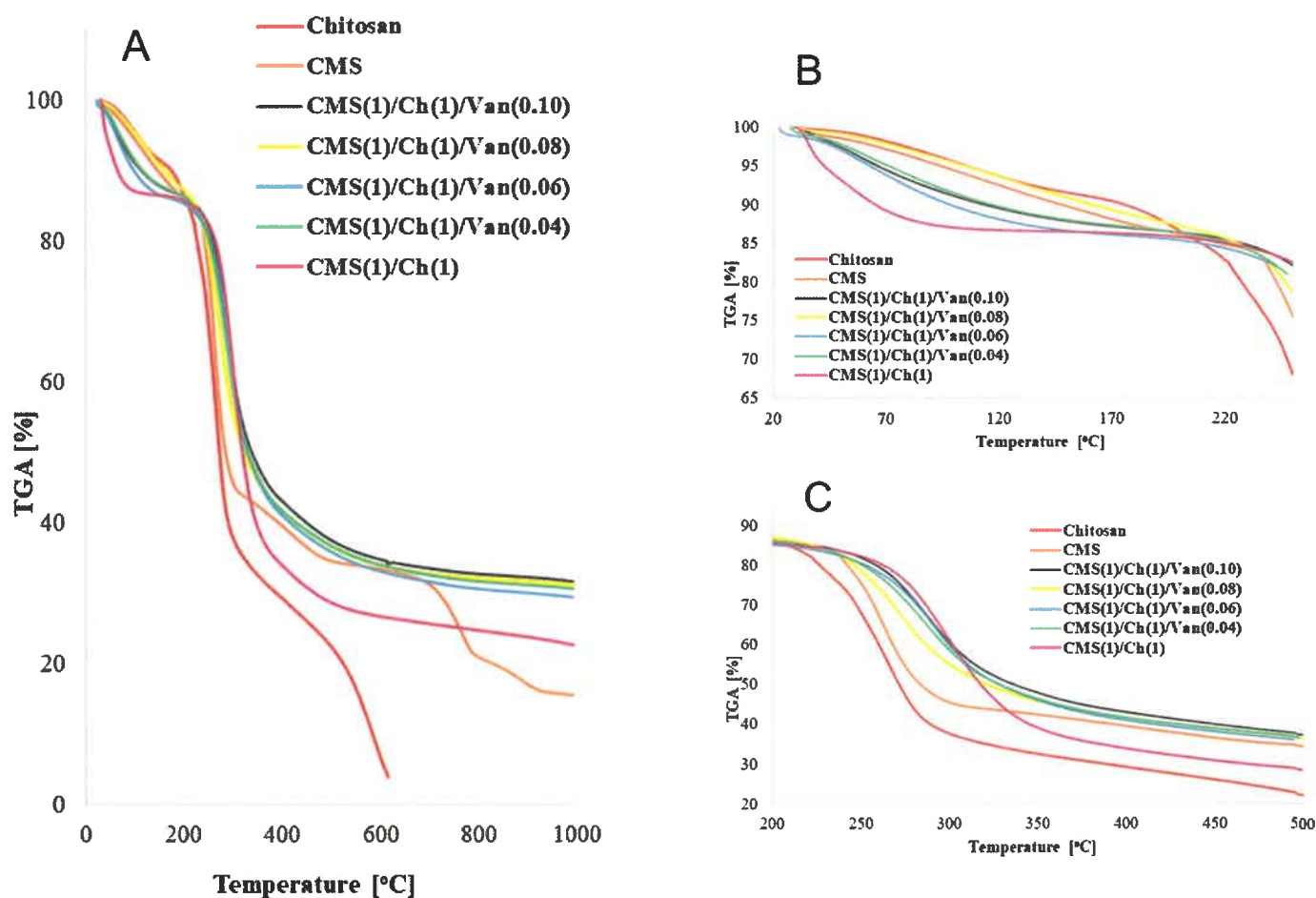


Figure 4. TG curves for complex superabsorbent polymers Ch and CMS in the ratio 1:1 with the addition of 0.04; 0.06; 0.08; 0.10 Van and without Van with curves for raw monomers (Ch and CMS) in various temperature ranges (A) the entire temperature range (0–1000 °C), (B) in the temperature range 20–250 °C and (C) in the temperature range 200–500 °C.

2.4. Scanning Electron Microscopy

The microstructure of a polymer made of carboxymethyl starch and chitosan cross-linked with varying amounts of vanillin cross-linker was observed by scanning electron microscopy (Figure 5). Carboxymethyl starch (CMS) is present in granules with sharp edges and a compact, rough structure that is responsible for absorbing water. They can be compared with the structure of native corn starch, but CMS has holes and cracks that increase the surface area and absorption capacity [25]. When analyzing the SEM images of the resulting CMS polymers, an altered structure of the material with a large number of cracks, holes, and channels was observed. This fact confirms the assumption that the crosslinking described in Section 3.1 significantly changes the morphology of the reaction products. The magnification (Figure 5b,d,f,h,j,l) illustrates the inhomogeneous distribution of small pores, which can contribute to increasing the diffusion of fluids into the interior of the particle and demonstrates the formation of a continuous and stable three-dimensional lattice structure. The structure of vanillin is completely crystalline [26]. The resulting polymeric materials do not show significant crystal structures, indicating that vanillin is evenly distributed in the polymer matrix and does not separate from it. Larger pores may be the result of a low cross-link density, while densely cross-linked pores are selectively aggregated and assume a granular structure. The reasons for this may be the different degree of penetration and the degree of affinity of the liquid to the polymer network. Smaller pores can also result from an increase in the flexibility of the polymer, which is dependent on the degree of cross-linking. A polymer network with less cross-linking

agent is more flexible and allows more liquid to be adsorbed because the pores are able to expand. Figure 5a,b shows the polymerization product of interpenetrating carboxymethyl starch and chitosan chains. This structure has a smoother granule surface than those with added vanillin.

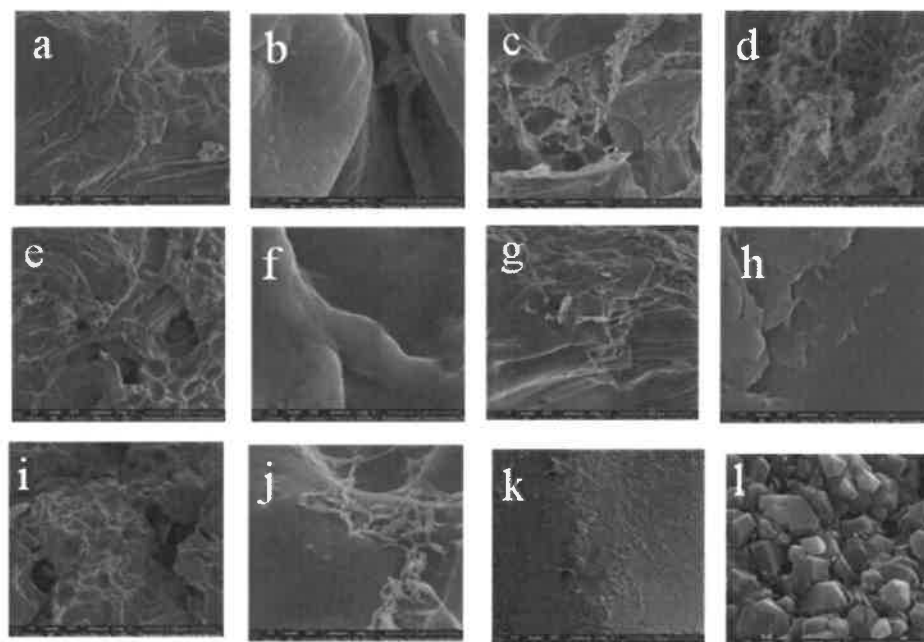


Figure 5. The SEM micrographs of (a) 1000× magnification of CMS(1)/Ch(1) without the addition of vanillin; (b) 50,000× magnification of CMS(1)/Ch(1) without the addition of vanillin; (c) 1000× magnification of CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04); (d) 50,000× magnification of CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04); (e) 1000× magnification of CMS(1)/Ch(1)/Van(0.06); (f) 50,000× magnification of CMS(1)/Ch(1)/Van(0.06); (g) 1000× magnification of CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08); (h) 50,000× magnification of CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08); (i) 1000× magnification of CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10); (j) 50,000× magnification of CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10); (k) 1000× magnification of CMS; (l) 50,000× magnification of CMS. Original full-scale images are included in the Supplementary Materials.

The presented SEM images show pores and spherical cracks as in most of the polymers described in the literature. There are rope cracks representing meso- and microporous systems. Such superabsorbent polymers are characterized by increased resistance to mechanical damage and can be used in agriculture. The pores with a linear structure may indicate the direction of gas escape during drying, the discussed samples were dried in a vacuum oven. All images shown in Figure 5 are available in their original size in the Supporting Materials Figures S29–S40.

2.5. Swelling Properties

2.5.1. Swelling Properties in Deionized Water Depend on the Amount of Crosslinker Used

Absorption and retention properties are very important in hygiene products; therefore, these parameters were checked in the materials. Analyzing the results presented in Figure 6, it can be seen that after 60 min of immersing the samples in deionized water, the largest amounts of adsorbed liquid were displayed by the CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10) ($98 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) sample with the highest amount of cross-linking agent, while the smallest were displayed by CMS(1)/Ch(1) ($36 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) without the addition of vanillin. Obviously, the longer the samples were in solution, the higher the results. However, these values vary with time depending on the cross-linking agent used. After 180 min, it can be observed that the highest values of adsorbed deionized water were recorded for CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08) ($138 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$), while the lowest results were still obtained for the sample without the use of vanillin. The equilibrium state was recorded for the polymers after 760 min, and in this case,

the results also showed a different distribution than at the beginning of the analysis. This time, the highest results were recorded for the CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04) sample, i.e., with the lowest amount of crosslinking agent used. It should be taken into account that in some samples the outer layer initially adsorbed larger amounts of liquid, while the longer the absorption process lasted, the deeper and deeper it went into the structure of the material and only then were significant amounts of the solution absorbed.

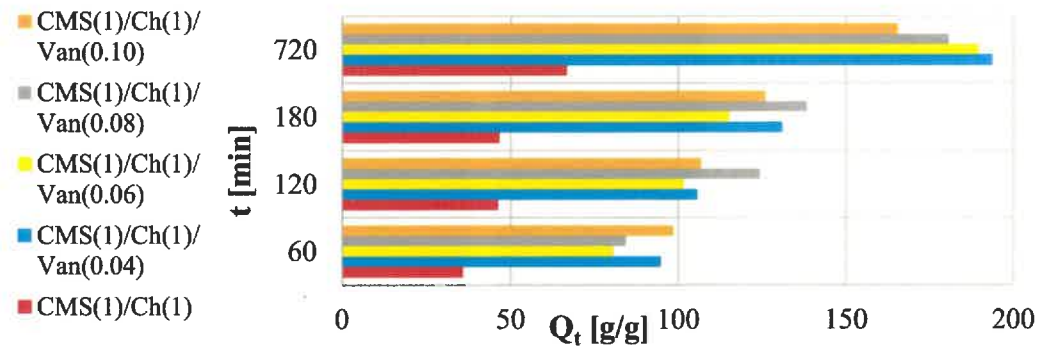


Figure 6. Swelling of the CMS(1)/Ch(1) polymer with a different amount of vanillin used in deionized water.

It is well known that the equilibrium liquid content, or the degree of swelling of polymers, decreases with increasing cross-linker content, since the cross-link density of the polymer chains increases. The space between the individual networks, these channels, and spaces is reduced, thereby reducing the amount of adsorbed liquid. It should also be noted that as the concentration of vanillin increased, more hydroxyl, carbonyl, carboxyl, and amine groups in chitosan were consumed as a result of the cross-linking reaction. The hydroxyl groups react with aldehydes to form an acetal, and the amino groups, as mentioned earlier, form a Schiff base with aldehydes. The system in question is less capable of forming multiple hydrogen bonds, whereby the swelling capacity is reduced due to the resulting intermolecular and intramolecular bonds. I speculate that as the chitosan content increases, the absorption properties of the future product may improve.

2.5.2. Swelling Kinetics at Room Temperature

In order to compare the results of the materials obtained so far, it was necessary to determine the swelling speed, based on which accurate conclusions can be drawn. A certain amount of polymer has been immersed in deionized water and begins to take up some liquid in proportion to the soaking time. It was assumed that the first-degree equation best describes the swelling rate τ :

$$\tau = -\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_{eq} - Q_t) \quad (1)$$

where k is the rate constant of the first-order equation; Q_{eq} is the amount of water at swelling equilibrium at 25 °C, and Q_t is the amount of water adsorbed by the given polymer sample at time t . The integral equation above can be converted to:

$$\ln\left(\frac{1 - Q_t}{Q_{eq}}\right) = -kt \quad (2)$$

By ordering the plot $-\ln\left(\frac{1 - Q_t}{Q_{eq}}\right)$ as a function of t , a line with a slope of k was determined. Analyzing the graphs, it can be observed that in the beginning, the increase of the adsorbed liquid is large until the values started to increase slower and slower until the process equilibrium was achieved.

A very important issue is the osmotic pressure inside the gel, which must be overcome by a specific liquid. Therefore, at the beginning of the swelling process, when the polymer was inelastic, hard, and compact, the pressure was low and the swelling rate was high.

However, the longer the material stayed in the fluid, the greater its elasticity, the higher the sponginess, and the greater the expansion of the polymer chains. As a result, the given liquid had to overcome a greater osmotic pressure, which resulted in a decrease in the absorption rate until it reached equilibrium.

On the basis of the presented results in Figure 7, it can be observed that the swelling values were the highest for the hydrogel with the lowest amount of vanillin CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04). It can be concluded that this sample was the most porous, with larger spaces for the penetration of deionized water. Additionally, this equilibrium quantity Q_{eq} was the highest for this sample. Depending on the amount of cross-linking agent, the liquid was absorbed in such proportions by the individual samples. By analyzing the equilibrium times for individual gels, it can be noted that the liquid was absorbed the fastest by a polymer sample of the internally permeating CMS(1)/Ch(1) networks without the use of a cross-linking agent (1706 s). Apparently, these interchain spaces were the loosest and widest there, which improved the diffusion of the liquid. According to the calculations, it was the CMS(1)/Ch(1) sample with 0.06 amount of vanillin that absorbed deionized water the slowest (2513 s), so here the pore size could be the smallest, although theoretically, it should not be the case. It may also be due to the greater amount of free COOH, and OH groups that form hydrogen bonds with water. The remaining samples achieved the following liquid absorption times: CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)—2203 s, CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08)—2000 s, CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10)—2123 s.

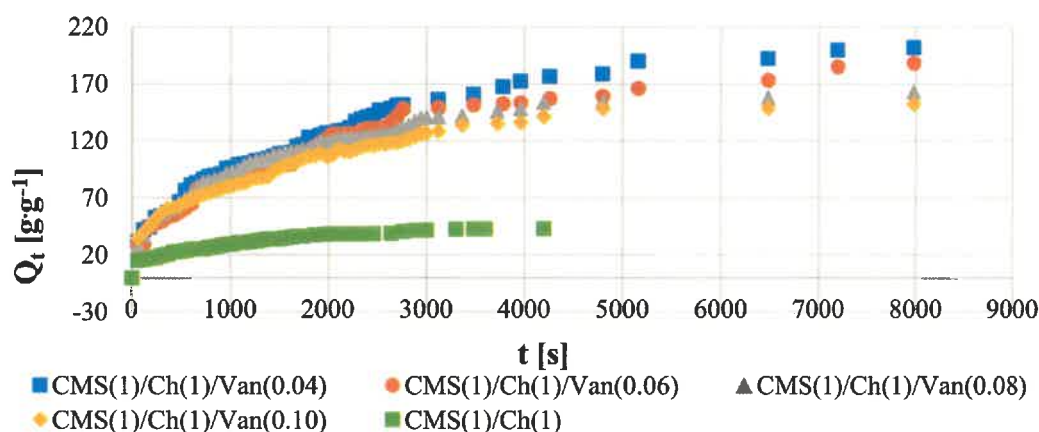


Figure 7. Swelling kinetic curves at 298 K.

2.5.3. Thermoresponsive Properties

The swelling of the samples at 38 °C was analyzed, which indicates the temperature of the human body, which is important when this hydrogel is used in hygiene products. It is known that hydrogels are temperature sensitive when they have an appropriate hydrophobic-hydrophilic balance [32]. Polymers characterized by the ability to associate/dissociate a hydrogen bond between polar groups are thermosensitive. As the research shows (Figure 4), the obtained polymers show a temperature-dependent swelling. To a large extent, these properties depend on the number of hydrophobic groups in the side chains of the materials.

It can be observed (Table 4) that the lowest results were obtained for the sample without the interpenetrating cross-linking agent (CMS(1)/Ch(1)). Then, an increase in the absorption properties of the samples was observed with a decrease in the vanillin content, i.e., CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10) < CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08) < CMS(1)/Ch(1)/Van(0.06) < CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04), similar to samples tested at room temperature. However, the rate of liquid absorption is very important in the case of hygiene products. With increasing temperature, this speed increased and the CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04) sample (1216 s) was the fastest, and the sample with the highest amount of CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10) (1351 s) was the slowest. The polymer chains were flexible and the increase in temperature caused secondary interactions to be broken, creating more room for water in the gel matrix.

Table 4. Rate parameter in various concentrations of NaCl solution.

NaCl _{aq}		Sample				
Concentration	CMS(1)/Ch(1)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.06)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10)	
[%]	τ [s]					
0.1	832	629	664	678	760	
0.3	898	652	722	736	825	
0.6	1783	685	746	765	906	
0.9	1833	741	878	1049	1291	

Comparing the obtained results at 38 °C (Figure 8) with those measured at room temperature we can observe that at the beginning of the test, the samples at elevated temperatures showed higher liquid absorption values. On the other hand, the longer the value decreased, and at the moment of reaching the swelling equilibrium, the samples obtained lower swelling results than the samples tested at room temperature (Table 5). Thermodynamic aspects can explain the situation, i.e., the swelling of the samples decreases with increasing temperature. It has been known for a long time that the mixing entropy of deionized water and hydrogels decreases as a result of the formation of cage structures and an increase in the order of water molecules. Considering the equation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, where ΔG is the Gibbs free energy; ΔH denotes enthalpy and ΔS entropy [33]. When ΔS is negative, ΔH must also be negative due to the formation of hydrogen bonds and the recorded exothermic swelling process. This causes an unfavorable increase in the negative values of $T\Delta S$ for the absorption properties and an increase in ΔG .

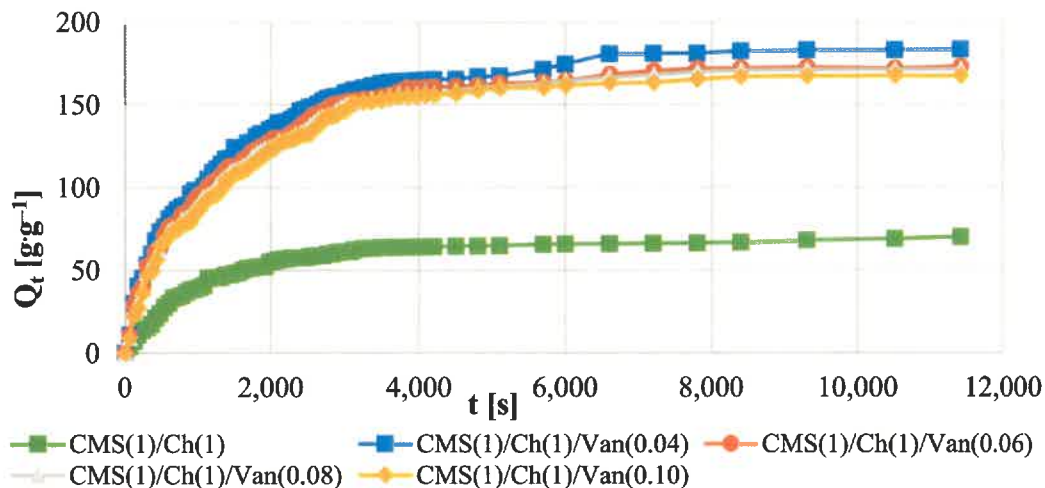


Figure 8. Swelling kinetic curves at 311 K.

Table 5. Equilibrium swelling in the samples.

CMS(1)/Ch(1)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.06)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10)
	Q_{eq} [g·g ⁻¹]			
75.99	183.87	174.51	171.72	167.47

2.5.4. Swelling Behavior in Saline Solutions

When planning the use of the resulting material in hygiene products, it is necessary to analyze the swelling response of individual samples to the action of various concentrations of sodium chloride solutions. In this research paper, this chapter is pivotal. The salt solution-sensitive polymer consists of three layers: a three-dimensional matrix of the polymer network, fluid between the polymer chains, and ionic forms. As is already well

known, the swelling capacity of the hydrogel is significantly influenced by the ionic strength of the absorbed solution. Based on Figure 9 it can be observed that, as in our previous works, the swelling capacity decreased significantly with increasing NaCl concentration. This explains the effect of the added positive charge (cations) on the reduction of the anion-anion electrostatic interactions, which consequently led to a difference in the osmotic pressure between the hydrogel network and the process environment.

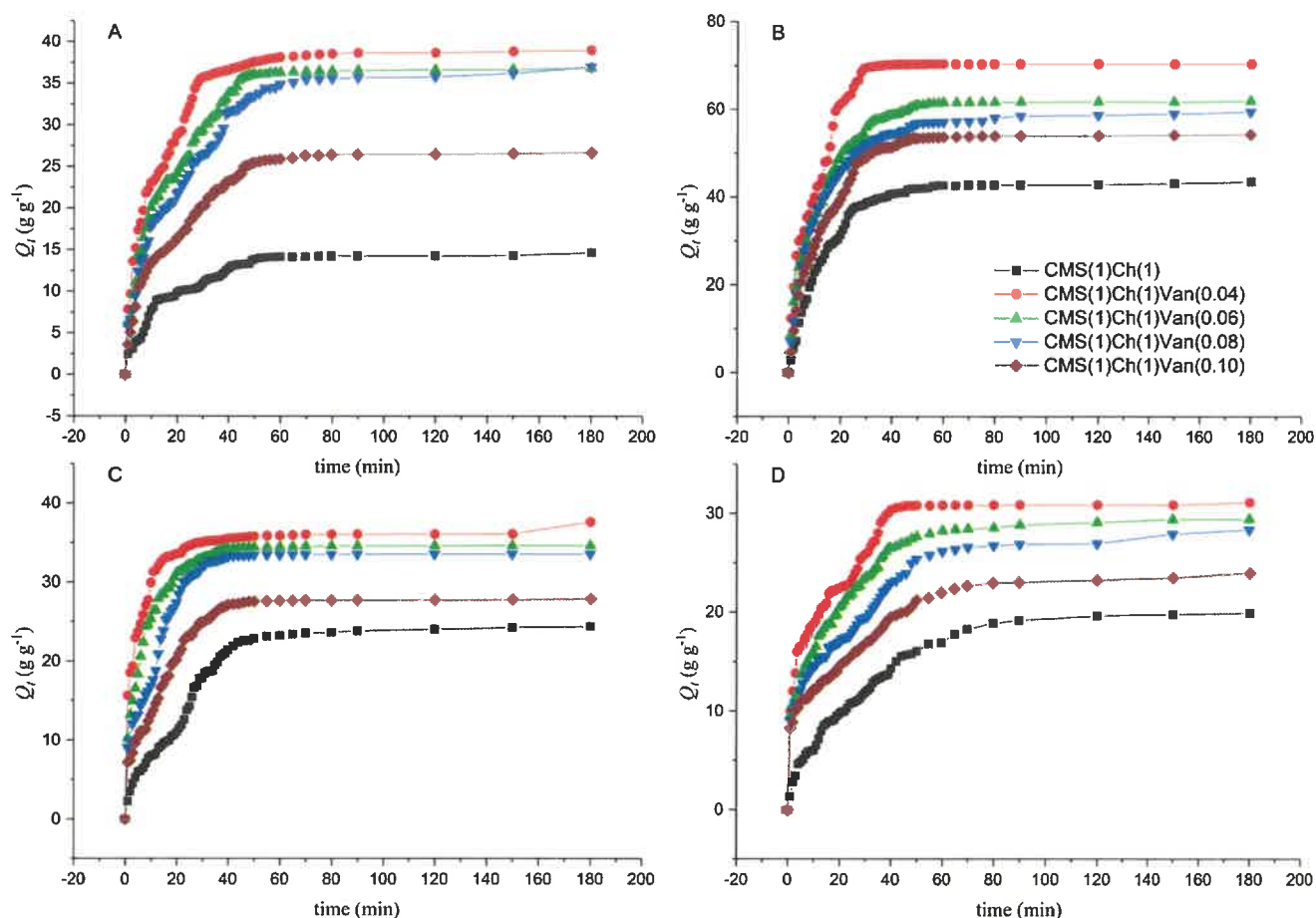


Figure 9. Swelling behavior of hydrogels in (A) 0.1% NaCl; (B) 0.3% NaCl; (C) 0.6% NaCl; (D) 0.9% NaCl.

When comparing the obtained results of swelling in various NaCl solutions with the results obtained for samples in deionized water, a significant decrease in the value can be noticed. This is a consequence of the charge screening effect. It is known that the absorption properties are dependent on the type and valency of the cations (monovalent > divalent, etc.) and the concentration of the medium solution. The highest results were recorded for the sample with the lowest amount of cross-linking agent in the lowest concentration solution, and the higher the NaCl concentration, the lower the absorption value. A sample of vanillin added beige had lower swelling results. All samples obtained significantly lower liquid permeability results, which may be due to the ability to complex carboxyl and hydroxyl groups. The resulting intramolecular and intermolecular complexes increase the thickness of the cross-linking. Similar conclusions were drawn in our previous studies described in previous publications [34,35].

The weight gain of the absorbed liquid was measured over time to determine the effect of NaCl concentration on the materials in question. In this case, a rapid increase in the swelling of the samples at the beginning of the process was also noted, while how much longer the values took to stabilize to the equilibrium value was measured. The swelling rate parameter has the lowest values for CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04) (Table 4) in 0.1% NaCl solution, while the sample without vanillin content obtained the highest values,

which confirms the previous conclusions and dependencies. It is known that the more hydroxyl and amino groups there are in a polymer, the faster the swelling rate. Charged functional groups (e.g., $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) are responsible for changing the swelling state of hydrogel networks.

2.5.5. Effect of pH on Equilibrium Swelling

Tests were carried out in which the swelling degree of the resulting hydrogels was measured in solutions with different pHs ranging from 1.0 to 13.0 at room temperature. Solutions with a specific pH were prepared by appropriately mixing 0.1 M solutions of HCl and NaOH as the absorption properties of “anionic” hydrogels are dependent on the amount of added cations to the swelling medium (it decreases). The influence of pH on the swelling capacity of the synthesized hydrogels shown in Figure 10 demonstrates that the highest swelling values are achieved for hydrogel materials in the pH range of 4.30 to 9.70. The product CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04) adsorbed the most liquid in the solution at pH 7 (20.4965 g), where Q_t was 51.55 [$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$].

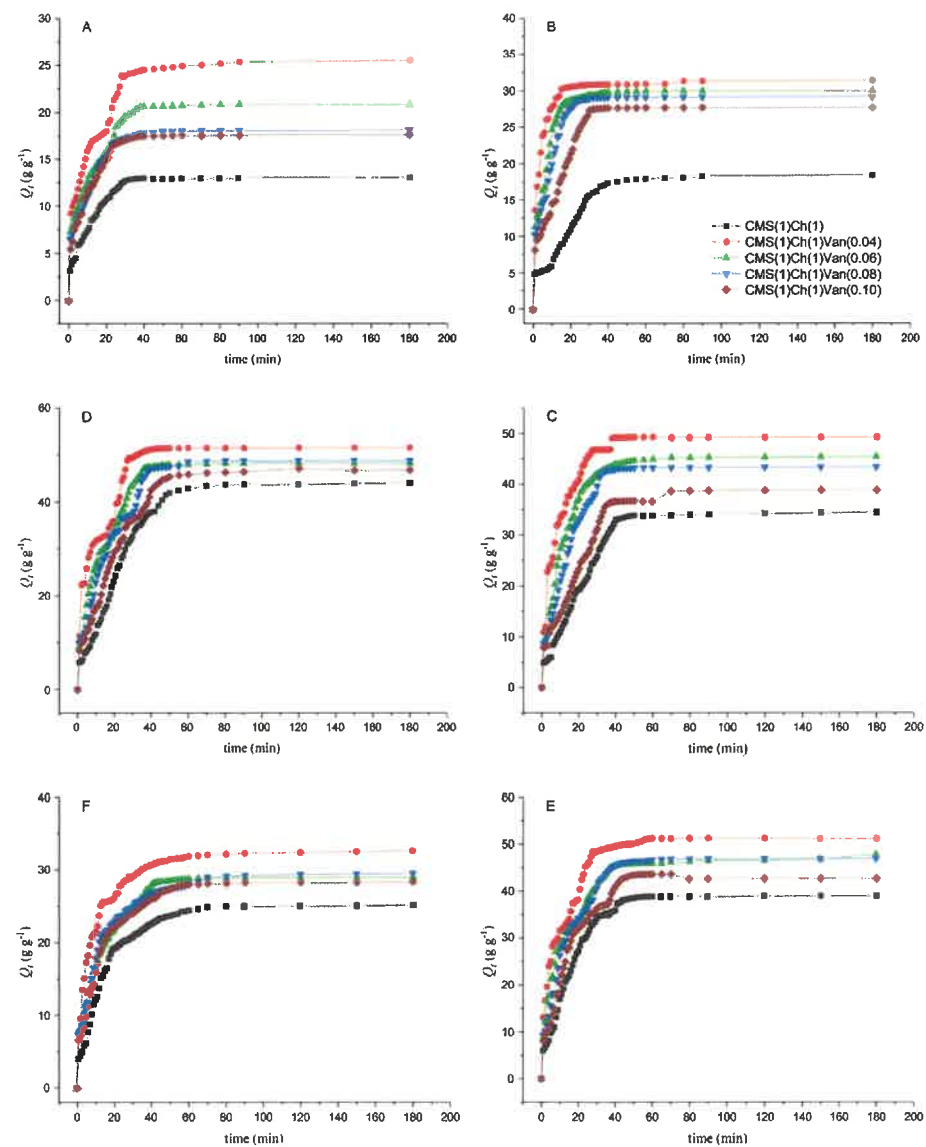


Figure 10. Influence of pH on the swelling capacity of synthesized hydrogels (A) solution with a pH of 1.48; (B) solution with a pH of 3.00; (C) solution with a pH of 4.30; (D) solution with a pH of 7.00; (E) solution with a pH of 9.70; (F) solution with a pH of 12.40.

In the acidic environment (below the acid dissociation constant (pK_a) of 6.3 for the chitosan amino groups), the NH_3 groups of chitosan were protonated, which resulted in the repulsion of the polymer chains. However, this phenomenon did not dominate the entire process, because it is the anionic groups (e.g., $-COOH$, $-OH$) derived from vanillin and CMS that may predominate in the environment, as evidenced by the obtained swelling results. It can be concluded that ionization of the carboxyl groups took place in an alkaline environment. The hydrogel sample without the cross-linker showed the lowest degree of swelling compared to the samples with added vanillin as some degree of depolymerization may occur in an alkaline medium, resulting in increased liquid uptake/swelling. Alkaline pH caused the formation of a hydrogen bond between the amino and hydroxyl groups, which could additionally lower the degree of liquid absorption. The $-COOH$ groups dissociated to form COO^- which caused a partial dissociation of the hydrogen bonds. At neutral pH, the carboxyl, hydroxyl and amine groups could be ionized, and the degree of ionization in the form of some electrostatic ion pairs was the highest, as was the degree of swelling.

When analyzing the results in Table 6, it can be seen that the process speed parameter was the lowest for CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04), while it was the highest for CMS(1)/Ch(1). In this case, the structure and the predominance of anionic functional groups were also of the greatest importance.

Table 6. Rate parameter in various pH buffers.

pH	Sample				
	CMS(1)/Ch(1)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.06)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.10)
	τ [s]				
1.48	214	168	174	177	185
3.00	413	47	131	178	286
4.30	512	151	252	351	470
7.00	512	122	252	351	470
9.70	364	152	166	293	347
12.40	375	142	213	246	258

2.6. Dehydration Test

The kinetics of hydrogel dehydration at 50 °C was investigated in order to find possible applications in the field of medical devices (e.g., lenses, dressings) in the future. The experimental data was presented by plotting the measured values of the fractional water release from the hydrogel in Figure 11. All studied hydrogel samples were tested under the same conditions with the initial water content at equilibrium.

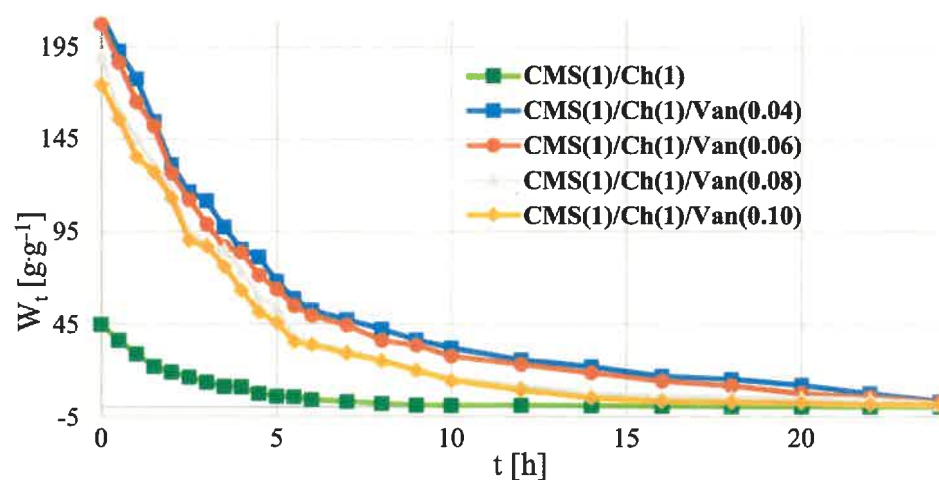


Figure 11. Dehydration kinetics of hydrogels at 50 °C.

The dehydration curves of hydrogels at a given dewatering temperature show that the dewatering capacity of the samples decreases with increasing loading levels of the crosslinker. The resulting polymers containing a higher vanillin content are characterized by a longer dehydration time (Figure 11). This may be due to the higher value of the gel fraction, which results in a smaller free surface area for the transport of deionized water particles. This means that liquid transport during the dewatering process would be reduced in cross-linked hydrogels, with more tortuous lanes compared to an intermolecular permeating network (CMS(1)/Ch(1)) polymer. It is known that the degree of dehydration increases with increasing temperature. This phenomenon is attributed to the increase in the diffusion coefficient of deionized water in the hydrogel matrix and its faster contraction process. There is easier relaxation of the polymer chains at higher temperatures. The outer layers of the sample opened to release deionized water while the inner layers contracted.

2.7. The Pro-Ecological Aspect

2.7.1. Composting Process

The composting process was completed after 12 weeks. Only a powder residue of the modular chitosan material was observed ($m = 0.089$ g). During the measurements, increased soil adhesion to the samples was also observed.

Initially, a slight increase in the absorbed moisture from the environment by the analyzed materials was observed. It increased in the following days of research. Intensification takes place in the 2nd and 3rd weeks. The materials achieve the maximum degree of water/moisture absorption from the environment (this is also illustrated by the analysis of the absorption of materials). It depends on the material's structure due to the chemical modification process to which the materials were subjected. All materials were wholly dispersed in the surrounding environment.

The material meets the requirements following the PN-EN 14995, and PN-EN-13432 standards, which constitute the decay of a research object into fragments smaller than 2 mm in less than 12 weeks. The compostability of the modular material exceeds 90%.

However, further research into the acceptability of individual ingredients is required because the polymer consists of natural parts obtained by chemical modification. Therefore, the acceptance levels should also be applied to starting materials which are synthetic parts modified in chemical processes.

2.7.2. Ozone Aging

The spectroscopic analysis of samples after ozone aging, together with the determination of the carbonyl index CI is presented in Table 7, and the spectra are included in the Supplementary Materials Figures S41–S45.

Table 7. Detailed analysis of the CI determination for modular materials.

	OZONE CHAMBER					
	Before Aging			After Aging		
	C=O	C-H	Carbonyl Index	C=O	C-H	Carbonyl Index
Chitosan	0.06087	0.05633	1.08052	0.03252	0.06346	0.51242
CMS	0.02833	0.00724	3.91533	0.07305	0.06840	1.06792
CMS(1)/Ch(1)	0.01796	0.01694	1.06011	0.10436	0.09256	1.12758
CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)	0.08157	0.07953	1.02573	0.10666	0.09098	1.17229
CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08)	0.04315	0.04693	0.91940	0.08700	0.08220	1.05834

The following data analysis reveals that the CI index increases in the following series of polymer composition: CMS > Ch > CMS(1)/Ch(1) > CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04) > CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08), which coincides with the increased polarity of the systems and, consequently, faster progress of degradation processes in the hydrophilic environment.

Single polymers and a sample of their mixture without vanillin have larger interchain spaces than crosslinked analogs, thus these samples break down into smaller parts quickly

and, completely degrade. On the other hand, crosslinked samples form tighter structures, which causes difficulty in biodegradation and the process takes more time.

2.7.3. Deep and Surface Water Absorption

The time dependence of surface absorption for individual modular materials is presented in Table 8 and in the collective Figure 12.

Table 8. Comparison of the weight results of the samples during surface water absorption.

Time [min]	Chitosan	CMS	CMS(1)/Ch(1)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08)
0	0.0265	0.0458	0.1071	0.0130	0.0301
15	0.0269	0.0477	0.1097	0.0130	0.0309
30	0.0270	0.0489	0.1110	0.0131	0.0310
45	0.0279	0.0496	0.1119	0.0134	0.0314
60	0.0290	0.0498	0.1125	0.0135	0.0315
75	0.0301	0.0507	0.1147	0.0137	0.0318
90	0.0305	0.0513	0.1150	0.0137	0.0320

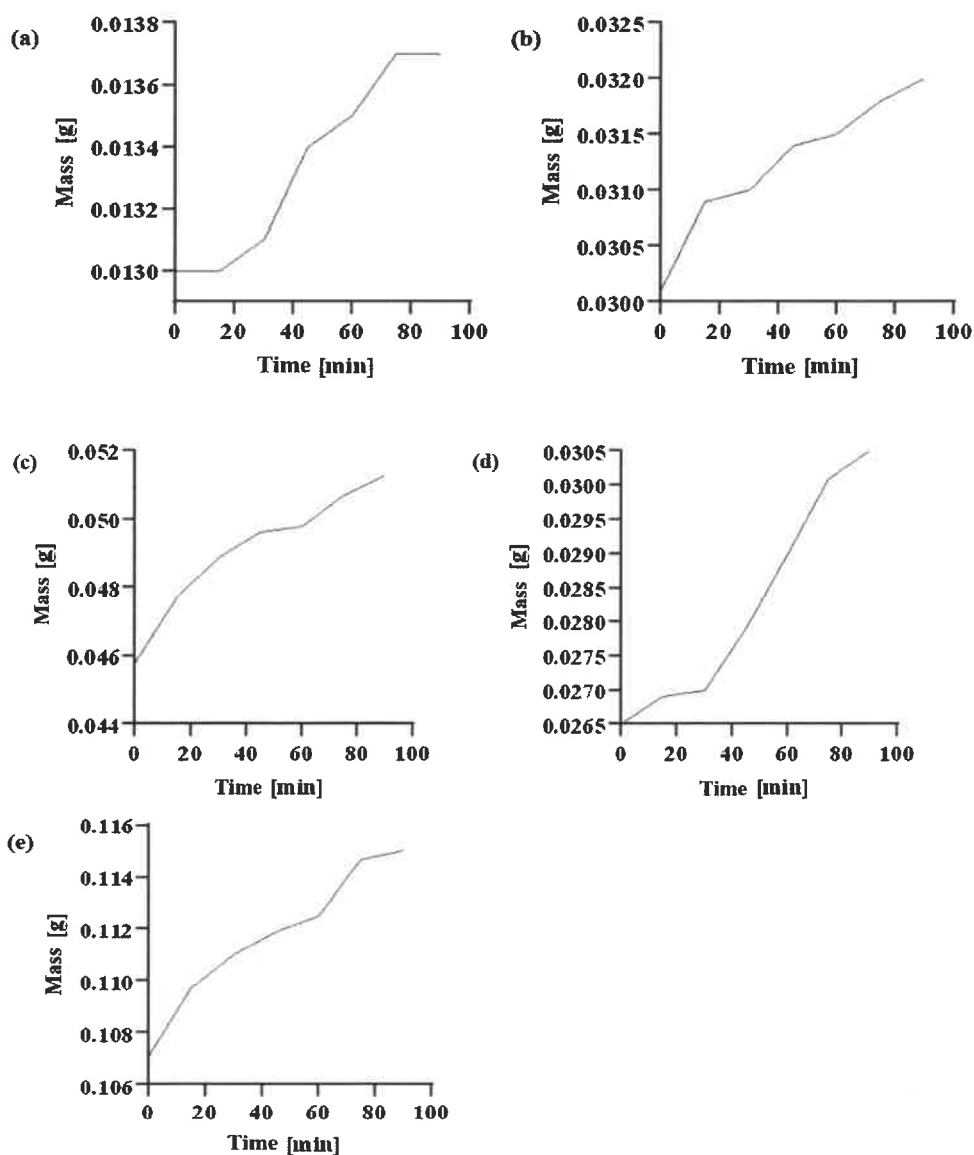


Figure 12. Time dependence of surface water absorption by the tested polymers: (a) CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04); (b) CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08); (c) chitosan; (d) CMS; (e) CMS(1)/Ch(1).

CMS(1)/Ch(1), already in the initial measurement phase, shows by far the highest values of absorption of water vapor molecules than other materials. Here, water vapor is absorbed by the material first by the capillary mechanism of the tested polymers, and then the water vapor molecules are absorbed by the diffusion mechanism. There is an interaction between the ions of individual sample components and the polar molecules of the solvent.

On the basis of deep-water absorption included in Table 9, it can be concluded that the CMS(1)/Ch(1) and CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04) samples have superabsorbent properties. A superabsorbent material is a test subject capable of absorbing 20 times its dry weight in water or other liquid.

Table 9. Comparison of the results of the measurement of deep water absorption.

Time [h]	CMS(1)/Ch(1)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)	CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08)
0	0.0280	0.0280	0.0353
3	0.9761	0.4289	0.3656
24	2.7959	1.0257	0.4936
48	4.2158	1.7213	0.4115
Factor	151	62	16

The decrease in sample mass during the depth absorption test may result from exceeding the absorption point of the material and the slow dissolution of the absorber in water.

2.7.4. Biological Tests—Sowing Plants from the Organization for Economic Co-Operation and Development (OECD) Group

Based on the data, the lowest increase for the samples of materials on CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04) media can be observed, which may be due to the quality of the implanted seeds. In relation to the native sample without superabsorbers in the medium, the most intensive plant growth was observed for CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08) in the second week of growth. However, in the next two weeks from sowing, a favorable increase in relation to the native sample N was observed for CMS(1)/Ch(1), CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08). In the last days of the analysis, the highest growth of plant tissue in the metric diagnosis was observed for CMS(1)/Ch(1)/Van(0.08) and Chitosan.

Detailed data are shown in Table 10 and are self-explanatory.

To assess the influence of SAP materials' biodegradation on soil toxicity, the elemental analyses of appropriate samples were conducted. In order to provide adequate context for further discussion, the maximum content of elements in polymeric materials is given in Table 11.

The analysis of the elemental composition for selected materials is presented (Tables 12 and 13) as the following percentages of individual elements and in the graphs for the samples: CMS and CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04), as well as the representative sample.

On the basis of selected CMS and CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04) materials from the above data obtained from soil samples, it can be concluded that components, such as metals will migrate to the soil, e.g., Fe, Cu or Zn, while in a percentage close to the native sample. The results also indicate the presence of a given element outside the scope of the determination carried out in the elemental analysis of soil samples after the OECD planting process.

The next stage of determination concerned the analysis of the elemental composition of the above-ground part for selected samples, the so-called straw.

X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) spectra are presented in the Supplementary Materials Figure S48.

The analysis performed on straw samples showed that the element Cu was outside the range. There was slightly more Zn and Mn for the CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04) sample compared to the reference system.

Table 10. Metric diagnosis including quantity and growth of the germinated plant.

Time [days]	Name of Sample					CMS
	Native Sample	CMS(1)/Ch(1)/ Van(0.04)	CMS(1)/Ch(1)/ Van(0.08)	CMS(1)/Ch(1)	Chitosan	
0	Quantity	-	-	-	-	-
	Length [cm]	-	-	-	-	-
	Σ length [cm]	-	-	-	-	-
3	Quantity	4	-	4	2	4
	Length [cm]	2.5; 3.5; 2.2; 3.0	-	3.0; 2.4; 2.0; 1.5	0.7; 0.5	2.8; 2.0; 1.2; 1.0
	Σ length [cm]	02.9	-	2.23	0.6	1.75
5	Quantity	4	1	4	3	4
	Length [cm]	5.3; 4.3; 4.0; 4.3	little sprout	5.0; 4.0; 4.7; 3.2	1.9; 1.0; 1.2	5.8; 3.0; 4.3; 2.5
	Σ length [cm]	4.48	little sprout	4.23	1.37	3.9
7	Quantity	4	4	4	4	5
	Length [cm]	10.2; 11.3; 11.1; 9.5	0.4; 0.9; 0.6; 1.3	12.4; 11.0; 11.2; 9.9	1.9; 5.5; 5.5; 8.0	10.4; 8.7; 11.2; 7.2; 2.0
	Σ length [cm]	10.53	0.8	11.13	5.23	7.9
8	Quantity	4	6	4	4	5
	Length [cm]	13.0; 14.7; 13.1; 11.7	2.7; 3.0; 3.2; 4.0; 0.6; 1.2	15.9; 14.0; 15.0; 14.6	12.0; 8.9; 9.7; 6.5	12.1; 10.5; 3.1; 7.1; 12.2
	Σ length [cm]	13.13	2.45	14.88	9.28	9.0
10	Quantity	4	5	4	4	5
	Length [cm]	15.5; 15.0; 15.6; 19.0	8.1; 7.6; 11.6; 2.0; 6.0	18.4; 18.1; 18.3; 20.1	15.1; 13.0; 12.2; 15.3	16.3; 15.5; 14.4; 9.0; 7.1
	Σ length [cm]	16.28	7.06	18.73	13.9	12.46
15	Quantity	4	6	4	4	5
	Length [cm]	15.6; 16.3; 19.5; 16.4	13.1; 10.2; 13.0; 14.5; 15.8; 0.1	19.0; 18.5; 18.7; 24.0	15.5; 15.3; 16.3; 17.8	18.7; 15.4; 11.0; 17.4; 11.1
	Σ length [cm]	16.95	11.12	20.05	16.23	14.72
19	Quantity	4	6	4	4	5
	Length [cm]	15.7; 20.5; 17.4; 16.0	0.5; 15.6; 20.0; 21.8; 14.0; 10.5	19.8; 18.9; 18.8; 19.5	24.0; 19.0; 20.1; 21.0	18.9; 11.0; 15.2; 20.6; 21.2
	Σ length [cm]	17.4	13.73	19.25	21.03	17.38
27	Quantity	4	6	4	4	5
	Length [cm]	24.5; 17.2; 21.7; 19.0	24.2; 11.0; 0.5; 22.9; 21.8; 22.0	23.9; 19.9; 22.3; 21.6	21.8; 26.0; 21.2; 21.0	24.1; 23.1; 20.2; 17.0; 10.2
	Σ length [cm]	20.6	17.07	21.93	22.5	18.92

Table 11. Maximum content of elements in polymeric materials.

Element	mg/kg Dry Substance	Element	mg/kg Dry Substance
Zn	150	Cr	50
Cu	50	Mo	1
Ni	25	Se	0.75
Cd	0.5	As	5
Pb	50	F	100
Hg	0.5		

Table 12. The analysis of the Soil elemental composition.

Native Sample							
Fe	Zn	Mn	Ti	Pd	Zr	Cu	Cr
33.411	3.017	3.095	<LOD	13.426	3.135	2.704	0.367
30.975	2.819	3.485	2.141	16.305	<LOD	0.911	<LOD
29.536	2.916	4.260	2.436	12.245	<LOD	0.405	<LOD
29.582	2.513	3.793	1.666	14.726	2.469	0.966	<LOD
CMS							
Fe	Zn	Mn	Ti	Pd	Zr	Cu	Cr
32.482	4.063	3.510	3.023	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
31.116	2.699	3.087	4.354	13.159	1.917	0.357	<LOD
29.425	3.142	3.885	4.341	<LOD	2.256	<LOD	0.593
31.47	3.275	4.061	<LOD	14.357	<LOD	2.713	0.838
32.528	2.422	2.919	3.510	15.450	<LOD	1.024	<LOD
CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)							
Fe	Zn	Mn	Ti	Pd	Zr	Cu	Cr
30.356	2.963	3.680	<LOD	16.707	2.394	2.215	1.151
32.078	2.552	3.674	<LOD	12.297	2.160	0.960	<LOD
32.100	3.613	<LOD	2.136	15.910	2.423	1.845	0.862
27.475	2.450	4.665	2.489	12.512	1.879	0.753	<LOD

Table 13. The analysis of the Straw elemental composition.

Zn	Mn	Ni	Cu
Native Sample			
6.736	3.442	2.04	<LOD
6.037	4.209	<LOD	2.993
6.463	3.43	1.612	<LOD
CMS			
6.924	3.554	1.446	<LOD
6.261	2.268	1.511	<LOD
CMS(1)/Ch(1)/Van(0.04)			
7.322	6.478	1.405	<LOD
7.877	6.091	1.279	<LOD
7.118	6.249	2.060	<LOD
5.612	4.800	<LOD	<LOD

The conducted research needs to be supplemented with further analyses of the remaining modular materials in order to obtain full characteristics.

The obtained materials meet most of the criteria for compostable and biodegradable materials. During the hydrolytic decomposition of samples, the forces maintaining the polymer chains in the cross-linking state are overcome. Excessive swelling occurs, causing cracking of the network nodes and bridges connecting the structural hydrocarbon chains of

the polymer material, leading to the destabilization of permanent hydrophobic bonds, etc. These phenomena were observed both during the research composting and testing the absorbability of materials.

The infiltration of samples by surface and depth methods revealed the complex structure of the modular material consisting of an outer and an inner layer. The most favorable bonding state in materials describing the outer shell, i.e., the one with the highest cross-linking density and accordingly, the inner shell of the material characterized by the lowest density inside the superabsorbent particles, are demonstrated by materials with the addition of a cross-linking agent. During ozone aging, free radicals, such as $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}^{2-}$ or $\bullet\text{C}=\text{C}$, lead to the deterioration of mechanical properties, reduction of network density, and thus to the faster dispersion and disappearance of the material in the natural environment.

The research may provide a more in-depth look at the designed materials with superabsorbent properties.

3. Materials and Methods

3.1. Materials

Corn starch (CS) ACS reagent grade (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); commercial chitosan from crab shells with a degree of deacetylation DDA = $83.40 \pm 2.40\%$ (BioLog Heppe GmbH (Landsberg, Germany); sodium hydroxide (NaOH) (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); hydrochloric acid (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); monochloroacetic acid, ACS reagent grade (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); acetic acid solution of 2% (*w/v*) was prepared using acetic acid (Sigma Aldrich, Poznań, Poland, purity > 99%); nitrogen gas (N_2) technical grade; ethanol 96%_{vol.} (Bioetanol AEG Ltd., Chelmża, Poland). The chemicals were used without further purification. All solutions were prepared using deionized water.

3.2. Synthesis of Carboxymethyl Starch (CMS)

Corn starch (4.016 g) was transferred quantitatively to a three-necked flask and 30 mL of deionized water was added. The content of the flask was heated to 90 °C and stirred for 30 min using a magnetic stirrer with a heating plate. Then the flask with the content was placed in a water bath at 60 °C and equipped with a mechanical stirrer. In the meantime, 10 mL of aqueous solutions of monochloroacetic acid (4.007 g) and sodium hydroxide (3.213 g) were prepared in beakers. After complete dissolution, both solutions were quantitatively transferred to a flask using a dropping funnel (dropping rate 1 drop/5 s). The process was carried out for 4 h. After cooling down the mixture, the product was precipitated with ethanol. The gel was allowed to precipitate completely and then cut into small pieces 5 mm × 5 mm in size. The resulting superabsorbent gel was dried in a vacuum oven at 40 °C for 24 h. Figures 13 and 14 show the mechanism and appearance of the final product.

3.3. Preparation of a Superabsorbent Polymer Composed of CMS and Chitosan (Ch)

Deionized water along with a defined amount of carboxymethyl starch (CMS) was placed in a three-necked round bottom flask and stirred by a magnetic stirrer with heating for 2 h in a water bath at 30 °C. Chitosan (Ch) powder together with a 2% acetic acid solution was quantitatively transferred to a second round-bottom three-necked flask, and the contents were mixed with a magnetic stirrer while heating for 4 h at 35 °C. After a clear chitosan solution was obtained, the specified amount of vanillin crosslinker was added and mixing was continued for 30 min. Then freshly prepared CMS solution was added to the flask with chitosan via a dropping funnel (Table 14). The resulting mixture was stirred under the same conditions for another 3 h. After that, the mixture cooled down and the product was precipitated. The resulting natural polymer was filtered on a Buchner funnel and placed at −18 °C for 72 h. The product was then dried for 72 h at room temperature using a vacuum chamber (6×10^{-2} Torr). Figure 15 shows the mechanism of amide link formation between chitosan and vanillin responsible for cross-linking of the

material. Figures 16 and 17 illustrate the synthesis apparatus and the appearance of the final product.

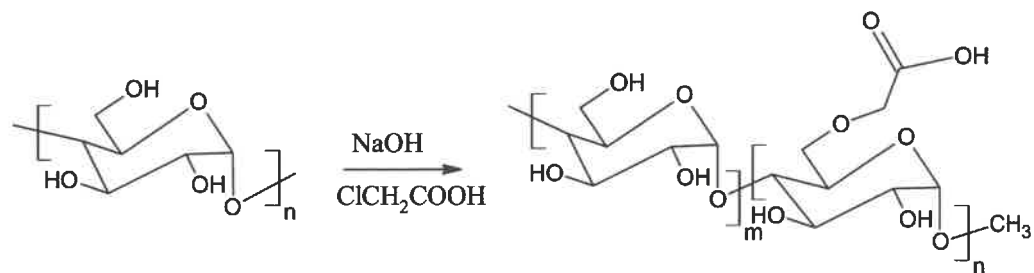


Figure 13. Illustration of synthetic procedure for preparation of carboxymethyl starch (CMS).

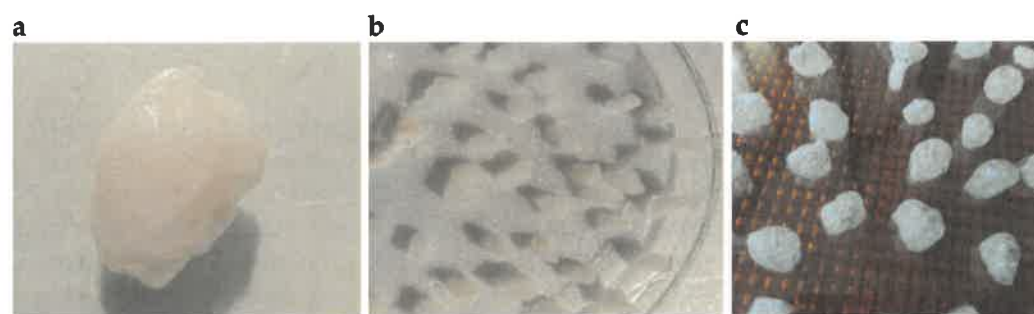


Figure 14. Synthesized carboxymethyl starch (a) immediately after precipitation with ethanol; (b) cut into 5 × 5 mm pieces; (c) dried in a vacuum oven.

Table 14. Explanation of polymer sample codes.

Sample Code	Description
Ch(1)/CMS(1)/Van(0)	Chitosan, carboxymethyl starch, without the addition of vanillin
Ch(1)/CMS(1)/Van(0.01)	Chitosan, carboxymethyl starch with the addition of 0.01 g of vanillin
Ch(1)/CMS(1)/Van(0.02)	Chitosan, carboxymethyl starch with the addition of 0.02 g of vanillin
Ch(1)/CMS(1)/Van(0.04)	Chitosan, carboxymethyl starch with the addition of 0.04 g of vanillin
Ch(1)/CMS(1)/Van(0.06)	Chitosan, carboxymethyl starch with the addition of 0.06 g of vanillin
Ch(1)/CMS(1)/Van(0.08)	Chitosan, carboxymethyl starch with the addition of 0.08 g of vanillin
Ch(1)/CMS(1)/Van(0.10)	Chitosan, carboxymethyl starch with the addition of 0.10 g of vanillin

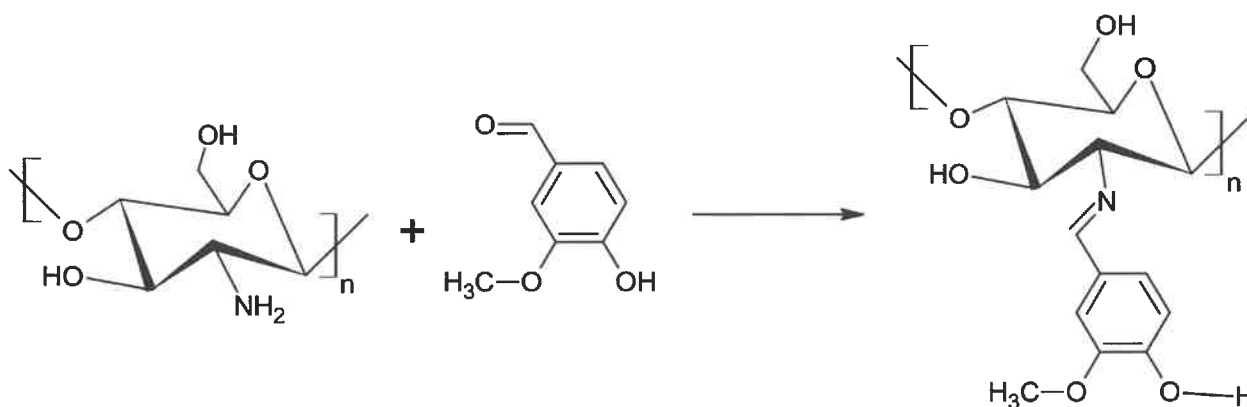


Figure 15. Schematic of the amide links involving vanillin (Van) carbonyl group and chitosan's (Ch) amine group.



Figure 16. Apparatus for the synthesis of CMS and Ch in the addition of vanillin.

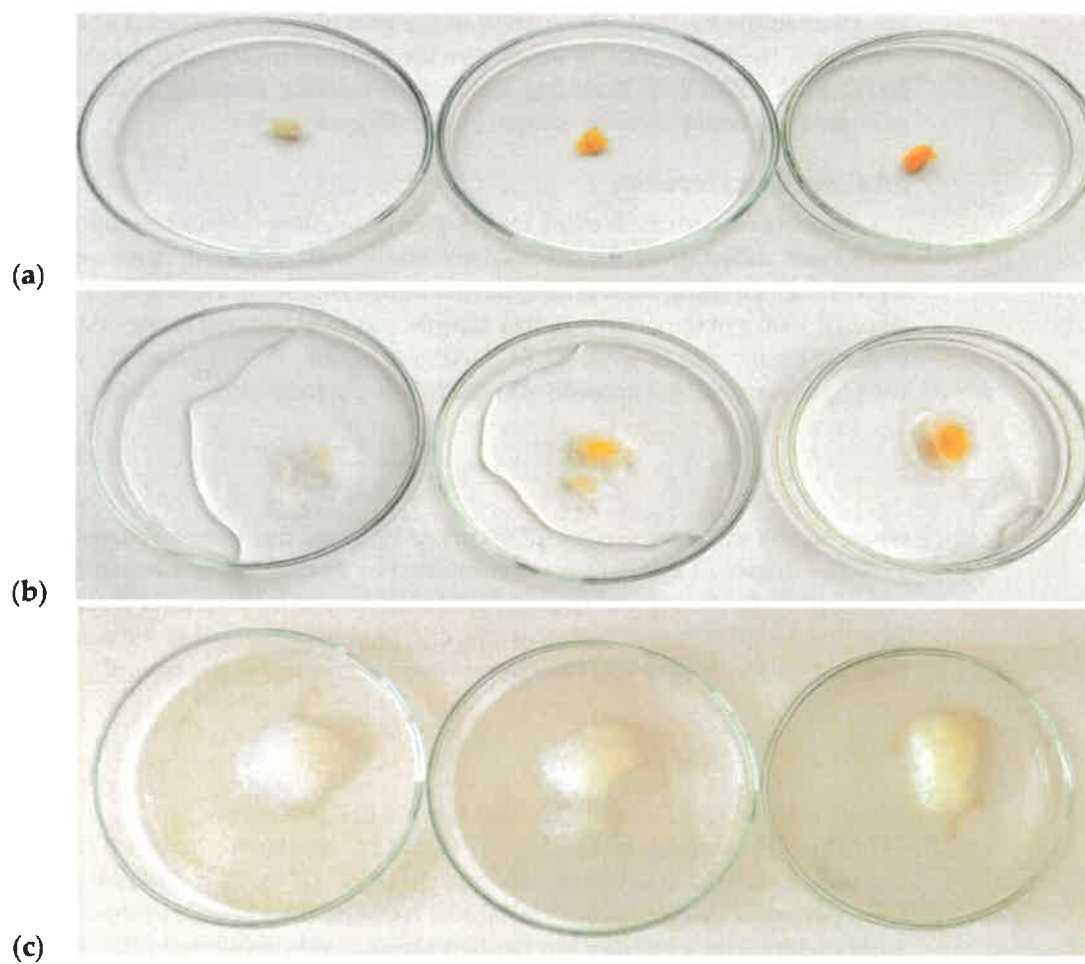


Figure 17. Synthesized hydrogels resulting from the polymerization of grafted carboxymethyl starch on chitosan with increasing amounts of vanillin (a) immediately after drying in a vacuum oven; (b) after adding a little deionized water; (c) structure and color of the hydrogel after liquid absorption.

3.4. Characteristics of the Obtained Superabsorbent Polymers

3.4.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The chemical structure of the obtained polymers was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). A Bruker Vertex 70 spectrometer (Bruker Optoc GmbH, Ettlingen, Germany) was used in the wavenumber range from 4000 to 400 cm^{-1} for 16 scans with a resolution of 4 cm^{-1} . The obtained FTIR spectra were normalized, and the main vibration bands were assigned to the appropriate chemical groups.

3.4.2. Thermal Analysis

The thermal stability of the obtained materials was tested with the SDT 2960 Simultaneous TGA-DTA thermal analyzer (TA Instruments, Champaign, IL, USA). TGA analysis was carried out in the air atmosphere on samples of a few milligrams at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from 20 to 1000 $^{\circ}\text{C}$. The total weight loss of the sample is equal to the peak area on the DTA curve. Recorded thermograms were analyzed using TA Universal Analysis Software.

3.4.3. Scanning Electron Microscopy

The particle size and surface topography of the superabsorbent were examined using a scanning electron microscope manufactured by LEO Electron Microscopy Ltd. Cambridge, UK, model 1430 VP. The apparatus was working in SE mode under the following conditions: an accelerating voltage of 10 kV, and a working distance of about 11 mm (exact WD values are given in the figures). The surface of the granules was analyzed at three sites. The test samples were dried immediately before the analysis under vacuum at the temperature of 50 $^{\circ}\text{C} \pm 0.1$ $^{\circ}\text{C}$ for 24 h. Scanning electron microscopy was used to determine the porosity of superabsorbent polymers, shape, morphology, and size.

3.4.4. Swelling Properties

Properties, such as swelling rate, degree of swelling (Q_t) and equilibrium swelling (Q_{eq}) have been determined for all SAP materials with different cross-media content. The equilibrium swelling determines the maximum weight of water per 1 g of superabsorbent. About 0.1000 g of the dried polymer sample was weighed and immersed in double-distilled water to be allowed to swell for 24 h. After filtration, the extracted gel was reweighed and the Q_{eq} was calculated according to the following formula:

$$Q_{eq} \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{w_s - w_d}{w_d} \quad (3)$$

where w_d and w_s are the weights of the dry sample and the water-swollen sample, respectively.

The degree of swelling was determined in an analogous manner, but the sample was removed from the solvent (water, NaCl solution, or buffer), after a certain time, drained from the weighed excess surface water, and then re-immersed in the solvent. The degree of swelling (water absorption) was determined according to the formula:

$$Q_t \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{w_t - w_d}{w_d} \quad (4)$$

where w_t is the weight of the swollen sample at a given time.

The pH swelling test was carried out by immersing about 0.1000 g of the dried superabsorbent gel in solutions at a given pH at 25 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h. Defined pH buffer solutions were prepared by calculation with 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH solution (controlled with a pH meter). The weight of the swollen samples was measured after drying with surface filter paper.

3.4.5. Swelling Dynamics

Water retention and water absorption in superabsorbent granules of various sizes were calculated according to methods widely described in the literature [36]. Study of the absorption rate of synthesized superabsorbent polymers weighing 0.1000 ± 0.001 g were placed in previously prepared and weighed tissue bags and immersed in 250 mL of deionized water. The swelling kinetics are described by mathematical equations using empirical models. The results show the initial material swelling values below 60% weight gain of the sample. The initial swelling rate is determined by a formula derived from the Voigt viscoelasticity model connecting the spring to the damper. This equation manages the rapid transition from high initially to very slow at the end of the process [34] and looks like this:

$$Q_t \left[\frac{g}{g} \right] = Q_{eq} \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right) \quad (5)$$

where τ is the so-called “speed parameter” which in the original Voigt model is called “retardation time” and as such defines the dashpot effect.

The following factors may affect the absorption properties and the swelling kinetics: temperature, pH, structural parameters of the polymer network, and the properties and type of solvents. The plot of $Q_t = f(t)$ is described by a simple power-law equation as follows:

$$Q_t \left[\frac{g}{g} \right] = A \times \exp \left(-b \times t^{-\frac{1}{2}} \right) \quad (6)$$

where A and b are empirical coefficients. A is the amount of the equilibrium swelling (Q_{eq}), while b corresponds to the diffusion rate of the solvent in the interchain spaces of the polymer. The accuracy of the model is expressed in terms of R^2 and Fit Standard Error (FSE) along with the coefficients of the equation.

3.4.6. Dehydration Tests

The dehydration test was performed at 50 °C in a vacuum oven. The dehydration kinetics were determined by the gravimetric method by weighing the samples at specified time intervals. The amount of water removed from each hydrogel was determined as follows:

$$W_t \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{m_t - m_d}{m_d} \quad (7)$$

where m_t is the mass of the sample at the time t of dewatering, $m_d = w_d$ is the initial mass of the dry sample before the dewatering process.

3.4.7. Statistical Assessment of the Data

To evaluate the statistical significance of the data all repeated measurements were collected in Microsoft Excel 2010 spreadsheets and analyzed using built-in tools. The data presented in the text are the mean values. The t -test was applied to check the statistical significance between groups of experimental data. A value of $p < 0.05$ has been set as a statistical significance threshold.

3.4.8. The Pro-Ecological Aspect Composting Process

The composting process lasted less than 12 weeks and consisted of measuring the weight and organoleptic changes of the modular materials. It was carried out in a climatic chamber with the following parameters: temperature 30 °C, WWP 80%.

Qualitative and quantitative measurements and measurements of the weight of the samples ± 0.01 g were carried out at 9, 10, 11, and 12 weeks. Preparation of test samples consisted in occluding modular materials in 140 g/m² with good permeability of components during the composting process.

Ozone Aging

The climatic aging of the samples was carried out in an ozone chamber, the technical parameters of the process were 30 °C, 200 ppm, and 200 h. The carbonyl index CI was calculated according to the following equation:

$$CI = \frac{\text{transmittance } A}{\text{transmittance } B} \quad (8)$$

where *transmittance A* is a transmittance of the characteristic group C=C 1652 [cm⁻¹], and *transmittance B* is a transmittance for the reference band 2927 [cm⁻¹].

Deep and Surface Water Absorption

In modular materials, a test was carried out to estimate water absorption by measuring the depth and surface water absorption.

Measurements of surface water absorption are based on the contact of the modular material in contact with water or in an atmosphere of water vapor (in this case it was water vapor and measurement of the mass of samples with an accuracy of ±0.0001 g in appropriate time periods) and is most often expressed in grams of absorbed water. Plots are plotted against the amount of absorbed water as a function of the contact time with water. Deepwater absorption was determined by determining the weight percentage of the total amount of water that the polymer was able to absorb. For this purpose, the weighed amount of superabsorbent was poured over with distilled water, then the excess water is poured off above the sample surface.

A material displaying superabsorbent properties is defined as a test object capable of absorbing 20 times its dry mass of water or other liquid.

Biological Tests—Sowing Plants from the Organization for Economic Co-Operation and Development (OECD) Group

The substrate used for sowing breeding plants belonging to one of the OECD 208 categories was sowing on a substrate that was a universal garden soil, pH 5.5–6.5. The breeding plant used was spring barley (*Hordeum vulgare*). The tests were carried out on a laboratory scale in cycles of three repetitions, water was supplemented in the amount of 70–100% of the capacity. A shaded area was used during the sprouting process.

The ecotoxicity studies were conducted over a period of 3 weeks, and three trials were averaged. Superabsorbent samples were introduced into the soil under the root/grain and then covered with a layer of soil.

The ecotoxicity analysis was completed with the collection of biological material in the form of the above-ground part-dried material (the so-called straw) intended for further microelement analysis along with the soil in which the plants were sown and in which also modular materials were implemented. The aim of the elemental analysis of both the above-ground part and the soil material was to determine that the mineral components did not exceed the permissible environmental standards.

4. Conclusions

Hydrogels were synthesized by grafting carboxymethyl starch onto chitosan. The materials were characterized using the FTIR, TA, and SEM methods. The most likely mechanism of graft polymerization has been proposed. The FTIR results show a new peak at a wavelength in the range 1716–1776 cm⁻¹. Thermal analysis proved an increase in the stability of the resulting hydrogels compared to the crude monomers of CMS and Ch. The T_g of the hydrogels appeared to decrease with increasing crosslinking. SEM photos visualized the created channels, corridors, cracks and blisters that facilitate fluid penetration, absorption and adsorption of fluids. However, most important for the design is the swelling studies. The samples absorbed the largest amounts of deionized water at room temperature. It has been proven that the amount of the used vanillin cross-linker significantly influences the absorption and descriptive properties. The swelling

of the polymers was characterized by a sensitivity to a change in pH, which was tested by changing the concentration of H^+ / OH^- ions. The resulting materials contain amino, hydroxyl and carboxyl groups which are determined to swell. It can be assumed that the main driving force responsible for such sudden swelling changes is the ionic repulsion between the charged groups introduced into the gel matrix by external pH modulation. The swelling in NaCl solutions of various concentrations was also tested. This hydrogel network intelligently responsive to pH can be considered a good candidate for designing new drug delivery systems. In this case, the absorption properties of the materials also decreased with increasing amounts of Na^+ and Cl^- ions. The kinetics of dehydration of the resulting materials at a temperature of 50° C was also investigated, which showed that the presence of vanillin in the hydrogel chain reduces the rate of water removal from the polymer and extends the process of its dehydration.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ijms23105386/s1>.

Author Contributions: Conceptualization, E.C.; formal analysis, E.C.; visualization, E.C. and J.N.; investigation, E.C.; methodology, E.C., M.P. and A.M.; project administration, E.C.; resources, E.C.; supervision, J.N.; validation, J.N.; writing—original draft preparation, E.C.; writing—review and editing, J.N. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The Ministry of Science and Higher Education funded this research, within the Implementation Ph.D. study of Elżbieta Czarnecka. This work was supported by statutory funds of Nicolaus Copernicus University in Toruń, Poland, and the budget of Plastica Sp. z o.o in Frydrychowo, Poland.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Mignon, A.; De Belie, N.; Dubruel, P.; Van Vlierberghe, S. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and 'smart' derivatives. *Eur. Polym. J.* **2019**, *117*, 165–178. [CrossRef]
2. Chen, J.; Wu, J.; Raffa, P.; Picchioni, F.; Koning, C.E. Superabsorbent Polymers: From long-established, microplastics generating systems, to sustainable, biodegradable and future proof alternatives. *Prog. Polym. Sci.* **2022**, *125*, 101475. [CrossRef]
3. Masuda, F.; Nishida, K.; Nakamura, A. Water Absorbing Starch Resins. U.S. Patent 4,076,663, 28 February 1978.
4. Brodhagen, M.; Peyron, M.; Miles, C.; Inglis, D.A. Biodegradable plastic agricultural mulches and key features of microbial degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2015**, *99*, 1039–1056. [CrossRef] [PubMed]
5. Du, Y.; Li, S.; Zhang, Y.; Rempel, C.; Liu, Q. Treatments of protein for biopolymer production in view of processability and physical properties: A review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 1–13. [CrossRef]
6. Younes, B. Classification, characterization, and the production processes of biopolymers used in the textiles industry. *J. Text. Inst.* **2017**, *108*, 674–682. [CrossRef]
7. Li, X.M.; Wu, Z.Z.; Zhang, B.; Pan, Y.; Meng, R.; Chen, H.Q. Fabrication of chitosan hydrochloride and carboxymethyl starch complex nanogels as potential delivery vehicles for curcumin. *Food Chem.* **2019**, *293*, 197–203. [CrossRef]
8. Haq, F.; Yu, H.; Wang, L.; Teng, L.; Haroon, M.; Khan, R.U.; Mehmood, S.; Bilal-Ul-Amin; Ullah, R.S.; Khan, A.; et al. Advances in chemical modifications of starches and their applications. *Carbohydr. Res.* **2019**, *476*, 12–35. [CrossRef]
9. Wilpizewska, K.; Antosik, A.K.; Szychaj, T. Novel hydrophilic carboxymethyl starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *128*, 82–89. [CrossRef]
10. Singh, K.; Ohlan, A.; Saini, P.; Dhawan, S.K. Synthesis of carboxymethyl potato starch and comparison of optimal reaction conditions from different sources. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 1185–1192. [CrossRef]
11. Assaad, E.; Mateescu, M.A. The influence of protonation ratio on properties of carboxymethyl starch excipient at various substitution degrees: Structural insights and drug release kinetics. *Int. J. Pharm.* **2010**, *394*, 75–84. [CrossRef]
12. Szychaj, T.; Wilpizewska, K.; Zdanowicz, M. Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application. *Starch-Stärke* **2013**, *65*, 22–33. [CrossRef]
13. Tatongjai, J.; Lumdubwong, N. Physicochemical properties and textile utilization of low- and moderate-substituted carboxymethyl rice starches with various amylose content. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 377–384. [CrossRef]

14. Spychaj, T.; Zdanowicz, M.; Kujawa, J.; Schmidt, B. Carboxymethyl starch with high degree of substitution: Synthesis, properties and application. *Polimery* **2013**, *58*, 501–511. [[CrossRef](#)]
15. Zhou, X.; Yang, J.; Qu, G. Study on synthesis and properties of modified starch binder for foundry. *J. Mater. Processing Technol.* **2007**, *183*, 407–411. [[CrossRef](#)]
16. Qin, Y.; Zhang, Z.; Li, L. Physio-mechanical properties of an active chitosan film incorporated with montmorillonite and natural antioxidants extracted from pomegranate rind. *J. Food Sci. Technol.* **2015**, *52*, 1471–1479. [[CrossRef](#)]
17. Marroquin, J.B.; Rhee, K.Y.; Park, S.J. Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 1783–1791. [[CrossRef](#)]
18. Tang, H.; Zhang, P.; Kieft, T.L.; Ryan, S.J.; Baker, S.M.; Wiesmann, W.P.; Rogelj, S. Acta Biomaterialia Antibacterial action of a novel functionalized chitosan-arginine against Gram-negative bacteria. *Acta Biomater.* **2010**, *6*, 2562–2571. [[CrossRef](#)]
19. Jakubowska, E.; Gierszewska, M.; Nowaczyk, J.; Olewnik-kruszkowska, E. The role of a deep eutectic solvent in changes of physicochemical and antioxidative properties of chitosan-based films. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *255*, 117527. [[CrossRef](#)]
20. Cichosz, S.; Masek, A. IR study on cellulose with the varied moisture contents: Insight into the supramolecular structure. *Materials* **2020**, *13*, 4573. [[CrossRef](#)]
21. Zou, Q.; Li, J.; Li, Y. Preparation and characterization of vanillin-crosslinked chitosan therapeutic bioactive microcarriers. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *79*, 736–747. [[CrossRef](#)]
22. Seidi, F.; Khodadadi Yazdi, M.; Jouyandeh, M.; Dominic, M.; Naeim, H.; Nezhad, M.N.; Bagheri, B.; Habibzadeh, S.; Zarrintaj, P.; Saeb, M.R.; et al. Chitosan-based blends for biomedical applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *183*, 1818–1850. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Tomasik, P. Chemical modifications of polysaccharides. In *Chemical and Functional Properties of Food Saccharides*; Hindawi Publishing Corporation: London, UK, 2003; Volume 2013, pp. 123–130, ISBN 9780203495728.
24. Assaad, E.; Wang, Y.J.; Zhu, X.X.; Mateescu, M.A. Polyelectrolyte complex of carboxymethyl starch and chitosan as drug carrier for oral administration. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 1399–1407. [[CrossRef](#)]
25. Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005; ISBN 0-471-39362-2.
26. Zdanowicz, M.; Spychaj, T. Viscosity Changes of Aqueous Carboxymethyl Starch by Partial Crosslinking and Montmorillonite Addition. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–9. [[CrossRef](#)]
27. Pereira, S.; França, D.; Fonseca, C.; Roselena, S. Chitosan-Sugarcane Bagasse Microspheres as Fertilizer Delivery: On/Off Water Availability System. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 2977–2987. [[CrossRef](#)]
28. Griffiths, P.R. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. *Vib. Spectrosc.* **1992**, *4*, 121. [[CrossRef](#)]
29. Saikia, C.; Hussain, A.; Ramteke, A.; Sharma, H.K.; Maji, T.K. Carboxymethyl starch-chitosan-coated iron oxide magnetic nanoparticles for controlled delivery of isoniazid. *J. Microencapsul.* **2014**, *32*, 1–11. [[CrossRef](#)]
30. Zhang, B.; Wei, B.; Hu, X.; Jin, Z.; Xu, X.; Tian, Y. Preparation and characterization of carboxymethyl starch microgel with different crosslinking densities. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *124*, 245–253. [[CrossRef](#)]
31. Moussout, H.; Ahlafi, H.; Aazza, M.; Bourakhouadar, M. Kinetics and mechanism of the thermal degradation of biopolymers chitin and chitosan using thermogravimetric analysis. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *130*, 1–9. [[CrossRef](#)]
32. Tang, Q.; Wu, J.; Sun, H.; Fan, S.; Hu, D.; Lin, J. Superabsorbent conducting hydrogel from poly(acrylamide-aniline) with thermo-sensitivity and release properties. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *73*, 473–481. [[CrossRef](#)]
33. Suzuki, A.; Hara, T. Kinetics of one-dimensional swelling and shrinking of polymer gels under mechanical constraint. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5012–5015. [[CrossRef](#)]
34. Czarnecka, E.; Nowaczyk, J. Semi-Natural Superabsorbents Based on Starch-g-poly(acrylic acid): Modification, Synthesis and Application. *Polymers* **2020**, *12*, 1794. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Czarnecka, E.; Nowaczyk, J. Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 4325. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Abdallah, A.M. The effect of hydrogel particle size on water retention properties and availability under water stress. *Int. Soil Water Conserv. Res.* **2019**, *7*, 275–285. [[CrossRef](#)]

Czarnecka E., Walczak M., Kumar G., Piechota G., Nowaczyk J., *Degradation of biodegradable diapers as an element circular economy in waste containing various plastics*, *Journal of Cleaner Production*, 2022, 377, 134426, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134426>.



Degradation of biodegradable diapers as an element circular economy in waste containing various plastics

Elżbieta Czarnecka^{a,c}, Maciej Walczak^b, Gopalakrishnan Kumar^{d,f,*}, Grzegorz Piechota^{e,**}, Jacek Nowaczyk^{a,***}

^a Chair of Physical Chemistry and Physico-chemistry of Polymers, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, 7 Gagarina Str., 87-100, Toruń, Poland

^b Chair of Biological and Veterinary Sciences, Nicolaus Copernicus University, 1 Lwowska Str., 87-100, Toruń, Poland

^c Plastica Sp. z o.o., Frydrychowo 55, 87-410, Kowalewo Pomorskie, Poland

^d Institute of Chemistry, Bioscience and Environmental Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Stavanger, Box 8600 Forus, 4036, Stavanger, Norway

^e GPCHEM. Laboratory of Biogas Research and Analysis, 40a/3 Legionów Str., 87-100, Toruń, Poland

^f School of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Handling Editor: Prof. Jiri Jaromir Klemes

Keywords:

Disposable diaper

Solid waste

Hydrolytic degradation

Biodegradation

SWOT analysis

ABSTRACT

Disposable diapers are currently used in large quantities and due to their disposable nature; they are thrown away in the garbage after a single use. This inevitably leads to a build-up of a serious environmental problem. The search for solutions to this problem includes the introduction of biodegradable diapers. In our investigation, we focused on examining the degradability of existing diapers of this type on the market. The main pillar of the research was to track the progress of hydrolytic degradation and to try to determine the structural changes that occur in the materials of which this type of diaper is made. The chemical composition of diapers' parts was studied by means of IR spectroscopy. The study shows that parts of diapers manufactured from cellulose and its derivatives demonstrate moderate degradability in an aqueous environment. Most important degradation products identified by FTIR after 140 days are oxidized intermediates containing carbonyl moiety. Regarding the weight loss, it was found that only starch based components exhibit reasonably fast decay, nearly disappearing after 60 days. Although the parts made of polyolefins showed signs of slight oxidative degradation, they practically did not lose weight over a monitored period of time. The biodegradation tests on diaper samples showed quite modest biodegradability. Additionally, the absorbent core showed inhibition of the biological activity of the compost. The results showed that although biodegradable disposable diapers are a solution going in the right direction, they are currently far from meeting environmental safety expectations.

1. Introduction

Recently, the world faces serious problem of increasing amount of plastic waste. Part of the problem concerns used disposable diapers (DDs). In developed countries parents tend to choose DDs over the cloth ones due to lower price, and convenience. Not only are DDs cheaper than cloth diapers but also better suited to modern parenting style. Given that in the first years of life, each child uses around 7 diapers a day (Khou et al., 2019) and the number of newborns in the EU alone exceeds 5 million per year, it is not surprising that DDs consumption increases

exponentially (Pérez Arribas et al., 2021). The main disadvantage of DD is related to their one-time use, after use they are thrown away, feeding the domestic waste stream (Karimi et al., 2020). Used diapers are successively increasing the municipal waste stream and are now estimated to be a major source of solid waste, accounting for 12% of garbage disposed in landfills (Cordella et al., 2015). According to published data, a typical DD is expected to lie in a landfill for about 400–500 years (Pawelzik et al., 2013). In the early 1960s DD hit the market and immediately became an important part of the modern economy. Since then, they have been systematically improved and one of the most

* Corresponding author. Institute of Chemistry, Bioscience and Environmental Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Stavanger, Box 8600 Forus, 4036, Stavanger, Norway.

** Corresponding author.

*** Corresponding author.

E-mail addresses: gopalakrishnanchml@gmail.com (G. Kumar), gp@gpchem.pl (G. Piechota), jacek.nowaczyk@umk.pl (J. Nowaczyk).

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134426>

Received 20 July 2022; Received in revised form 22 September 2022; Accepted 28 September 2022

Available online 3 October 2022

0959-6526/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

important milestone in this development was the introduction of superabsorbent polymers (SAP) into the DD absorbent core (Pérez Arribas et al., 2021). This innovation allowed for a significant improvement in DD performance while reducing their weight. Superabsorbent polymers belonging to the class of cross-linked hydrophilic polymers were first patented in 1960 (Rykowska et al., 2021) and shortly thereafter Johnson and Johnson's used them in first hydrocolloid absorbent for hygiene products (Wciorka et al., 2021). The introduction of superabsorbent polymers has reduced the weight of diapers by nearly 45% (Velasco Perez et al., 2021). Originally, disposable diapers were made entirely of cellulose-paper materials. To improve their efficiency and functionality, multi-material systems containing synthetic polymers were introduced. These new materials, including polyolefins, polyesters and polyacrylates, have significantly increased DDs' decomposition time in the landfill.

Increasing production and consumption of DD has raised public concerns about its environmental impact. In response to these concerns, manufacturers together with scholars have begun to develop new solutions in line with the principles of sustainability and the biocircular economy. The dominant attributes of this new approach include the diaper's weight reduction, increase of performance and lately use of biodegradable source materials. There are different approaches to the problem of waste containing used diapers (Lim et al., 2022), many of such include incorporation of shredded diapers in some composite materials (Ichiura et al., 2020) especially concrete (Karimi et al., 2020). Another solution proposed in the literature concerns pyrolysis (Lam et al., 2019) or carbonization (Budyk and Fullana, 2019) to obtain new valuable materials. Valuable proposition was suggested by M. Al-Jabari et al. who studied application of hydrogel form baby diapers as material enhancing soil irrigation (Al-Jabari et al., 2019). According to some authors, incineration implemented according to Waste-to-Energy technology is highly profitable environmentally (Piotka-Wasyłka et al., 2022). The alternative, to this, rather expensive solution is introduction of biodegradable DDs in which most of the plastic components are replaced by their easily-degradable counterparts (Somers et al., 2021). Although first products made according to this idea are already available, the topic is still being developed and intensively researched (Khanyile et al., 2020).

In our work, we made an effort to test the stability of some of the available examples of so-called "biodegradable diapers" and their breakdown in controlled environments (Mendoza et al., 2019). The objective of this study was to determine the degradation characteristics and the general degradability of the main components of chosen diapers. Their composition was studied using spectroscopic analysis. This step was necessary as the exact composition varies from manufacturer to manufacturer and is not disclosed to the user. Each part of DD was studied separately, for this reason purchased items were taken apart and tested according to appropriate procedures. Several studies devoted to an examination of the life cycle of various types of baby diapers and their impact on the environment can be found in the literature (Lim et al., 2022). However, they are concerned with the comparison of disposable and reusable diapers. In this study, the attention is focused only on biodegradable diapers and to what extent modern solutions in disposable diapers solve the problem of solid waste. The biodegradable diapers are still in their early development phase so it is important both from practical and scientific point of view to analyze different aspects of their degradation. The novelty of this work is centered on the investigation of hydrolytic degradation of different parts of diapers and answer to question of the extent of these diapers degradability in context of simple contact with water. Hydrolytic degradation of diaper parts samples was taken as the main pillar of the research, since this particular process accompanies any type of waste degradation in the environment. Although in practice, landfills do not receive clean diapers straight from the package, in contrary those that contain a significant amount of biological contaminants that significantly affect the degradation processes, the chemistry of hydrolytic degradation of the base material

remains the same regardless of the type of contamination (Colón et al., 2013). Waste disposal methods other than incineration include stages where contact with water is inevitable, and for this reason it seems scientifically important to us to study this particular stage of diaper degradation. The study also includes simple composting and thermal stability tests to expand the context of the discussed issues. Since the composition of studied specimen plays crucial role in the present research the detailed description of the disposable diapers composition and design is provided in the next section. This issue is rarely included in the literature and may be useful for inquisitive reader.

1.1. Composition of disposable diapers

Absorbent hygiene products (AHPs) are a class of disposable household, sanitary or hospital supplies made of cellulose-based materials and adapted to absorb body fluids (Bhaladhare and Das, 2022). AHP product category includes disposable diapers for infants, incontinence products for adults, and sanitary protection for women (Kilegran, 2020). DD include at least a fluid-impermeable back sheet, a liquid-permeable top sheet, and an absorbent core in between. More sophisticated designs are equipped with additional parts covering different functions of the article. Among these are acquisition and distribution layers (ADL), leak guards, elastics, ear tabs, and fasteners (Castellani et al., 2021). Fig. 1 schematically shows the structure of a basic DD.

Top sheet is the layer next to the skin that transports body fluids to the deeper layers, where they are collected. Explicitly, the term "top sheet" has been defined in the patent by Mitsui Chemicals Inc. (Takai and Kido, 1993). The structure of top sheet is formed of blow-melted nonwoven fibers, assuring that fluid passages will not collapse easily after wetting. Usually, the layer is made of polyolefin porous nonwovens fibers (polyethylene, polypropylene, PET) or biopolymer fibers (Moretti et al., 2021).

The acquisition and distribution layer (ADL) is located directly beneath the top sheet. The main function of this layer is to rapidly transfer body fluids from the skin-contacting top sheet to deeper layers of the diaper (Marsh, 2003). The ADL is usually made of polyethylene terephthalate (PET) (Mirabella et al., 2013) or cellulose film (Somers et al., 2021).

The absorbent core (fluff pulp) is the main component of diapers the main function of which is to quickly absorb and distribute the fluids (Bitencourt et al., 2018). In its basic form, it was made of layers of loosely compacted, highly absorbent fibers, which are fluffy and porous. Initially, it was carded cotton webs, air-laid cellulosic fibrous webs, or comminuted wood pulp (Kakonke et al., 2019). Later, to improve the adsorptive properties of disposable sanitary products superabsorbent polymer was introduced. The absorbent layer initially contained about 5 %wt. of a hydrocolloid polymer, insoluble in water due to a high degree of cross-linking (Harmon, 1966). The first commercially used super absorbent polymers (SAP) in diapers were introduced by W. Otto and L. Drahoslav and obtained from the synthetic monomers including acrylic acid derivatives (Ahmad et al., 2022). Over the years more effective SAPs have been developed, achieving sorption efficiency exceeding a thousand times the initial weight of dry polymer. These materials are still obtained from synthetic monomers such as acrylic or methacrylic acid salts, dimethylaminoethyl methacrylate, methacryloyl glycolic acid, piperidinoethyl methacrylate, and morpholinoethyl methacrylate and other alike. New trends in line with the idea of circular economy take in to account the replacement of acrylic SAPs that are environmental burdens with semi-synthetic or semi-natural compounds based on natural polymers grafted with synthetic counterparts (Klein and Poverenov, 2020) or natural crosslinkers (Węgrzynowska-Drzymalska et al., 2020). Such solution can provide a shorter decomposition time for DDs in the landfill. Natural SAPs can be synthesized from polysaccharides (alginate, chitosan (Qureshi et al., 2020), agar (Mummaleti et al., 2021), carrageenan (Deng et al., 2018), dextrin (Llanes et al.,

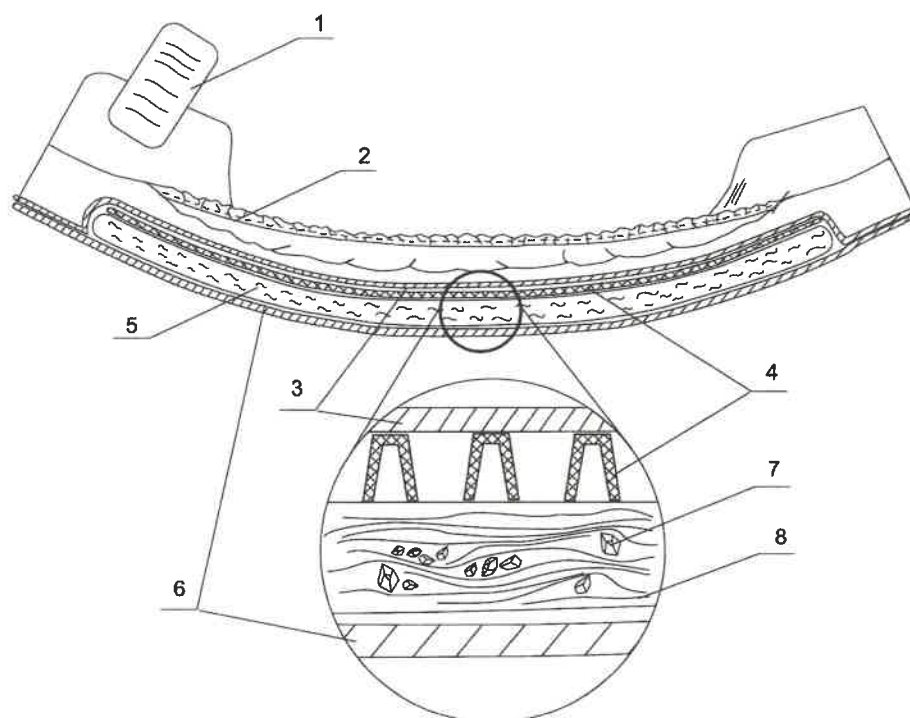


Fig. 1. The composition of contemporary disposable diaper: fasteners (1), leak guard (2), top sheet (3), acquisition distribution layer (4), the absorbent core (5), back sheet (6), superabsorbent polymer (7), cellulosic fibrous web (8).

2020), cellulose (Alam et al., 2019), starch (Mignon et al., 2019), gum (Maciel et al., 2019) and/or proteins (soybean (Mehra et al., 2021), fish, and collagen-based gelatin (Coutinho et al., 2010)).

The back sheet is a leak-proof barrier of the diaper commonly made of a film or nonwoven fabric produced from synthetic fibers (polyethylene and polypropylene) or a mixture of nonwoven and film. Small inclusions in the film create openings small enough to allow the transport of water vapor and air while retaining urine within the diaper (Mendoza et al., 2019). More recently, the layer may contain some bio-based materials such as poly(lactic acid) fibers or film, natural nonwoven viscose with polyurethane, or a mixture of polyethylene and starch (Pérez Arribas et al., 2021).

The leak guard helps stop liquids from leaking out of the diaper sideways. It is made of a hydrophobic non-woven fabric, usually polypropylene (Moretti et al., 2021).

Elastic materials help hold the diaper in place. They are used in the waist and legs, and can also be used as lateral side panels and in the construction of fastening tapes. They are most often made from thermoplastic polymers, rubber, and polyurethane film (Lycra).

Ear tabs are used to fit diapers to the body. It is made of polyethylene and polyamide (Harmon, 1966).

Fasteners, attached to the ear tabs to close the diaper and stabilize it during use. Adhesive materials made of thermoplastic polymers (polyamide and polyethylene) are used to make them. They are covered to avoid contact with the skin (Mirabella et al., 2013).

2. Material and methods

2.1. Materials

The study involves individual layers of biodegradable DDs such as: nonwoven, fluff pulp, super absorbent polymers (SAP), polymer film, and paper. In order to avoid any conflict of interest, we have decided not to include the producers and brand names of source diapers. The chemical composition is crucial for the study we have estimated by chemical analysis. For the study, we have chosen three different diapers

available in the common sale and advertised as biodegradable. The specimens were named DD1, DD2, and DD3, and detailed coding list of each sample is given in Table 1.

Other materials such as sodium hydroxide (Sigma Aldrich, Poznań, Poland); ethanol 96%_{vol.} (Bioetanol AEG Ltd., Chełmża, Poland) and

Table 1
Explanation of polymer sample codes and the results of main component identification.

Samples Code	Description	Identified main component
DD1	Disposable diaper 1	
DD1P	Paper in the construction of DD1	Cellulose
DD1C	Cellulose in the construction of DD1	Cellulose
DD1S	SAP in the construction of DD1	Polyacrylate grafted starch
DD1N	Non-woven in the construction of DD1	Cellulose acrylate fibers
DD2	Disposable diaper 2	
DD2N	Non-woven in the construction of DD2	Cellulose acrylate fibers
DD2F	Film in the construction of DD2	Poly(butylene terephthalate)
DD2P	Paper in the construction of DD2	Cellulose
DD2C	Cellulose in the construction of DD2	Cellulose
DD2S	SAP in the construction of DD2	Polyacrylate grafted starch
DD3	Disposable diaper 3	
DD3N	Non-woven in the construction of DD3	Polypropylene
DD3F	Film in the construction of DD3	Polyethylene/polypropylene
DD3C	Cellulose in the construction of DD3	Cellulose
DD3S	SAP in the construction of DD3	Cellulose crosslinked by oligo (ethylene glycol)diacrylate

nitrogen gas technical grade. All these compounds were applied without additional purification. Necessary solutions were prepared in double RO deionized water.

2.2. Analytical methods and statistics

Selected diapers were unpacked in controlled laboratory conditions. Then they were cut in to pieces in a way allowing separation of the important materials composing the specimen. Different materials were separated and sealed in polyethylene string bags and kept in desiccator. In order to use appropriate amount of a given sample was taken from the main batch.

The determination of chemical composition of each diaper's layer was determined by applying infrared spectroscopy. Dry samples from the desiccator we subjected to a horizontal attenuated total reflectance (ATR) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) at room temperature on a diamond crystal. The spectra were recorded using a Vertex 70V spectrometer (Bruker Optoc GmbH, Ettlingen, Germany) in the range from 4000 cm^{-1} to 650 cm^{-1} . A final spectrum was averaged from 64 full scans with a resolution of 4 cm^{-1} . FTIR spectra have been normalized and interpreted based on the Materials Spectra Database delivered with the equipment.

Analyzes were carried out using a Simultaneous TGA-DTA thermal-analyzer type SDT 2960 from TA Instruments at temperatures from $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, at a speed of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, under nitrogen. The sample size was several milligrams. For all components of the diapers under consideration, the beginning and end temperatures of each transformation associated with the change in weight were determined.

The spectra recorded by Infrared spectrometers were averaged and statistically manipulated on the level of manufacturer's software and no further statistical analysis was applied. In certain cases only standard normalization procedures described elsewhere were implemented. Other data are presented as the means \pm standard deviations. Statistical difference was analyzed by SPSS software using one-way analysis of variance (ANOVA) with Tukey's test. The significance level was set to $P < 0.05$.

2.3. Hydrolytic degradation tests

In order to conduct hydrolytic degradation tests diaper part samples were cut and weighed with an accuracy of 0.001g . They were then soaked with water and weighed again after removing excess water with filter paper. The samples were then placed in round-bottomed tubes and filled with distilled water to $3/4$ of the tube's height. The tubes were sealed with stoppers and introduced into a water bath with a controlled temperature of $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Under these conditions, the samples were stored for 4 months. However, the ISO Standard 15814:1999 recommends to carry such tests at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ preliminary tests has shown that in our laboratory setup such test did not allow to obtain reproducible results. For this reason we have decided to decrease the temperature and extend the experiment time. During this time, pH, mass and composition tests were randomly conducted. Once a month, one of the samples was removed from the tube, dried in a vacuum dryer at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 h and stored in a desiccator. The sample was weighed and then divided into smaller portions and subjected to further analysis. Three test tubes were used for each individual sample. Potentiometric pH measurements were carried out at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a multi-channel potentiometric meter calibrated in a standard phosphate buffer solution of $\text{pH} = 7.4$.

Based on the relative mass deviation of the samples, the progress of degradation was estimated. The relative mass deviation was calculated as the ratio of the degraded sample weight to that sample's initial mass. Additional FTIR analysis of the samples provided with the information on the structural changes in the sample.

2.4. Biodegradation in compost

The test of DD biodegradation in compost was determined based on a respirometric method using a WTW's OxiTop® – Control 110 set. Oxygen consumption by the biological system was measured continuously throughout the incubation period. The basic background and method is described in the literature (Platen and Wirtz, 1999). Due to the limitations of the methods only large samples of paper (DD#P) and the absorbent core (cellulose nonwoven and SAP) (DD#C) were tested. The respiration activity was measured based on the method of Platen, Wirtz, and Walczak (Walczak et al., 2015). Fifty grams of compost were placed in 1 L containers. Next, baby diapers parts (5 g) were transferred in compost, and carriers with CO_2 absorber (0.4 g NaOH) were placed in the containers. The measured values were recorded by the OC 110 control system in the "Pressure p" mode. All samples were incubated at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 days. Compost that did not contain DD was used as control samples (endogenous respiration). All samples were analyzed in triplicates. Biological oxygen demand (BOD_{20}) was shown as $\text{mgO}_2\text{ kg}^{-1}$ of compost after 20 days at a temperature of $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Results and discussion

3.1. Identification of chemical composition of diaper parts

The first task of our study was to identify the chemical composition of important parts of the diapers. In order to identify the chemical composition of the different parts of studied diapers, spectroscopic studies of dry material samples were performed using the ATR FTIR technique. The resulting spectra were analyzed using the spectra database provided by the Equipment manufacturer. The recorded infrared spectra, the crude forms of which are presented in the supplementary materials (Figs. S5–S18), allowed the rational identification of the main components of the various parts of the diapers. However, they did not provide sufficient information to identify minority additives, which are always present in polymeric materials. These additives mainly are stabilizers, substances affecting odor suppression, and modifiers of post-consumer degradation processes. The results of the identification of all parts of the examined DDs are presented in Table 1.

According to the data obtained for DD1 and DD2, all analyzed parts of these diapers were made of biodegradable materials of natural origin. The dominant raw material used in their production is cellulose and its derivatives. On the other hand, the DD3 diaper contains parts composed of polyolefins, which are not classified as biodegradable.

3.2. Spectroscopic investigation of hydrolytic degradation

Infrared spectroscopy was used both to identify the starting materials and to track structural changes caused by hydrolytic degradation processes of the samples. Due to the fact that the spectra of samples analyzed at different stages of hydrolytic degradation themselves were very similar and lacked spectacular differences in the form of new bands in order to analyze structural changes, differential spectra were prepared. These spectra are shown in Fig. 2 and were obtained by subtracting the normalized spectrum of the starting material from the normalized spectrum of the material after degradation.

Detailed analysis of the samples showed that under the conditions of hydrolytic degradation there are no clear structural changes in polyethylene and PE/PP films (see Fig. 2 A). The same effect was observed for the superabsorbent extracted from the DD2 diaper (DD2S). The lack of tangible effects of long-term storage of these samples in an aqueous environment on their chemical structure is not surprising. Both polyolefins and polyacrylates are characterized by significant resistance to aqueous environments. In the latter case, the polymer under test was in fact starch cross-linked with polyacrylates. Starch itself is relatively susceptible to hydrolysis; hence the resistance obtained by cross-linking with acrylates indicates the strong cross-linking and high polyacrylate

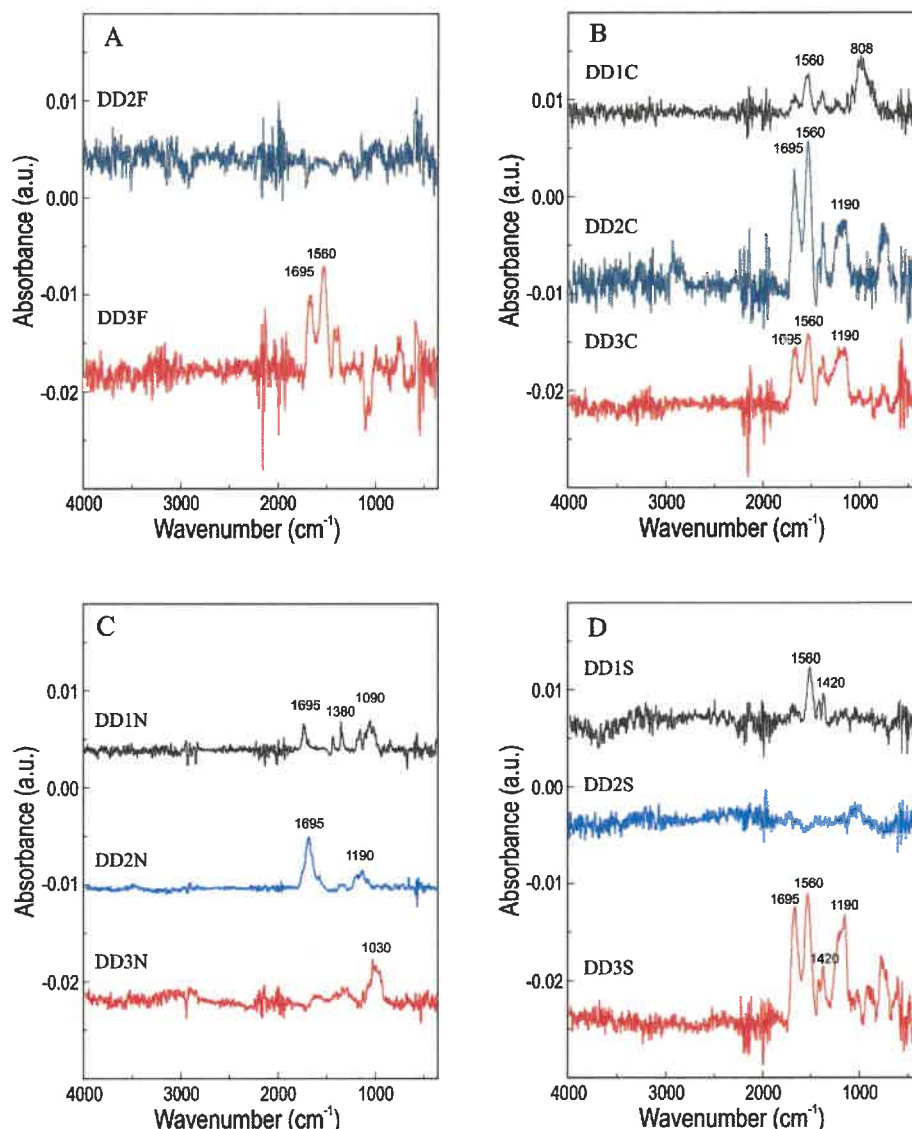


Fig. 2. Subtraction FTIR spectra of individual diaper parts before and after degradation separately for polymer films (A), cellulose pulps (B), nonwoven fabrics (C), and superabsorbent polymers (D).

content in the modified polymer. Surprisingly, it turned out that polyacrylate grafted starch used as a superabsorbent in DD1 diaper (sample DD1S, Fig. 2 D) shows significant signs of structural changes characteristic for glycoside bonds hydrolysis. Other materials investigated in the study show structural changes indicating changes related to oxygen-bearing group.

In the case of paper and cellulose parts (DD1P, DD2P, DD2C, and DD3C) the specific bands present in the spectra have shown the similarity to data base spectra of cellophane and cellulose fibers. Respective results are also confirmed by the literature (Tohamy, 2018). Cellophane is typically manufactured of regenerated cellulose thus it has almost identical chemical structure as cellulose (Majumdar and Adhikari, 2005). Therefore, the main assignments of cellophane FTIR bands are similar to those of cellulose. The broad and unresolved band appearing between 3600 and 3100 cm^{-1} can be ascribed to the water molecules corresponding to humidity content. This band is generally associated with the O–H stretching vibrations in water molecules OH side groups and hydrogen bonds between these moieties (Yaradoddi et al., 2020). The hydrogen bonds of hydroxyl groups in the 3600–3100 cm^{-1} wavenumber range can be associated with both intramolecular and intermolecular hydrogen bonds involving hydroxyl groups of cellulose

macromolecule (Cotugno et al., 2005). Studying the structural changes caused by hydrolytic degradation one can notice the increase of the intensity of bands at 1705, 1563, and 1407 cm^{-1} , as well as two broad regions one found in DD2C and DD3C i.e.: 1280–1150 cm^{-1} , and other in case of DDC1 1100–850 cm^{-1} . Based on the literature survey all the three bands are related to carbonyl group vibrations. This is not a surprise that intensity of these bands increase since C=O group is typical oxidation product signature (Laity and Hay, 2000). The infra-red bands situated in the wavenumber range from 1100 to 700 cm^{-1} was also found to be sensitive for water uptake. Bands pattern in this region is usually associated with C–O–C stretching vibrations of the polysaccharide chains. The evolution of the peak found at 1425 cm^{-1} can be associated with the interaction of water with the carboxylic acid moiety of the polymers (Olsson and Salmén, 2004). The peak at 1367 cm^{-1} is assigned to the bending bond of the –OH group, the signal at 1312 cm^{-1} is assigned to the vibrating (waving) group –CH₂ and the strong absorption band at 1200 cm^{-1} is assigned to the stretching acetyl group CO, the band at 1155 cm^{-1} due to stretching of the CO antisymmetric bridge and skeletal vibrations of the COC pyranose ring, a strong band at 1027 cm^{-1} is attributed to the characteristic COC stretch and a small band at 892 cm^{-1} corresponding to C₁–H glycosidic deformation involving the ring

vibration groups and bending bonds –OH (Kotelnikova and Mikhailidi, 2012). The CH stretching bands occurring at the vicinity of 2900 cm^{-1} were also found to be influenced by the water uptake which is rather unusual, unless they are affected by structural hindrances introduced by extensive hydrogen bond network. This is, however, difficult to interpret without clear structural chemical data. Few bands clearly shifted up or down depending on whether the amount of water decreased or increased in the sample.

3.3. Hydrolytic degradation – weight loss

The investigation of hydrolytic degradation provides information concerning the general environmental stability of a given material. Despite the composting, where the material is subjected to certain controlled conditions, including the action of microorganisms, hydrolytic degradation is more like water assisted destruction of the matter in wet conditions. Polyolefin and vinyl polymers are generally immune to water-mediated decomposition unless they contain additives facilitating hydrolytic degradation. Hydrolytic degradation studies give an insight into the general degradability of certain parts of diapers (Egan and Salmon, 2022).

The samples of different compositions were kept in controlled aqueous environment and in certain time their dry weight and composition was determined. The progress of the hydrolytic reaction was determined by examining the change in sample mass calculated in terms of relative mass (g/g) which are shown as plots in Fig. 3. The changes in relative mass indicate that copolymers based on natural polymers achieved the highest loss of mass. Analyzing the results, we observe a rapid acceleration of this process after the first week of degradation. This is due to hydrolytic processes in the surface layers of the sample, followed by gradual degradation in amorphous phase. As a consequence, the crystallinity of the sample increases, which slows down the degradation processes. Penetration of the crystalline phase by water molecules is significantly inhibited due to steric effects which also hinder diffusion of the hydrolysis products from the polymer matrix into the solution. Hydrolytic degradation causes, inter alia, breaking the polymer chains into shorter fragments that easily detach from the polymer matrix and disperse in water. The remaining insoluble phase thus loses mass, as shown in the graphs in Fig. 3. Surprisingly, even the polymer film and the

fabric included in the DD3 made of PP/PE and PP respectively, indicated weight loss in aqueous environment. However, as shown by the differential spectra in Fig. 2, additional oxygen groups were found in the DD3F and DD3N samples. This proves that oxidative degradation takes place under the tested conditions. It can be assumed that this degradation is initiated by the presence in the material of special additives facilitating degradation. In general the diapers were made of cellulose derived materials and it is not a surprise that they undergo degradation in water. Interestingly, the SAP material in DD1 and DD2, which showed a significant similarity in chemical structure, showed a mass loss at a significantly different rate during hydrolytic degradation. A further explanation of the observed changes is better understood on the base of the differential infrared spectra shown in the 2D figure. The graphs show only slight changes in the chemical structure of DD1S and virtually no change in DD2S. This indicates that polyacrylate grafted starch is degraded in an aqueous environment without significant oxidative degradation. In this context, it seems reasonable to assume that the degree of cross-linking plays a key role in the observed changes. The DD1S sample loses weight quickly and after 60 days its mass is less than 5% of its original weight, while DD2S after 140 days loses only about 20% of its mass. It can be assumed that the loosely bound starch chains that undergo solvation diffuse out of the main polymer matrix, while the chains covalently linked to the three-dimensional polymer network must first degrade in order to exit the matrix. Another explanation include the assumption that α 1–4' glycosidic linkage easily undergoes hydrolysis breaking the polymer chains in to short fragments. Although, this explanation still support the correlation between mass loss and the crosslinking degree introduced by acrylate grafting. Nowadays, super absorbent polymers like DD1S are highly favorable from the environmental degradation point of view. Surprisingly, oxidative degradation occurs even though the samples were stored in a sealed vessel without oxygen access. According to book knowledge, this type of polysaccharide degradation is often initiated by active oxygen species. Such results in the absence of oxygen suggest that the material from which the test diapers were made must have contained small additions of substances that initiate oxidation. The presence of additional substances in the material could also be surmised by observing the pH of water surrounding the samples. As described in the following text, the introduction of the test samples into deionized water caused a significant sudden

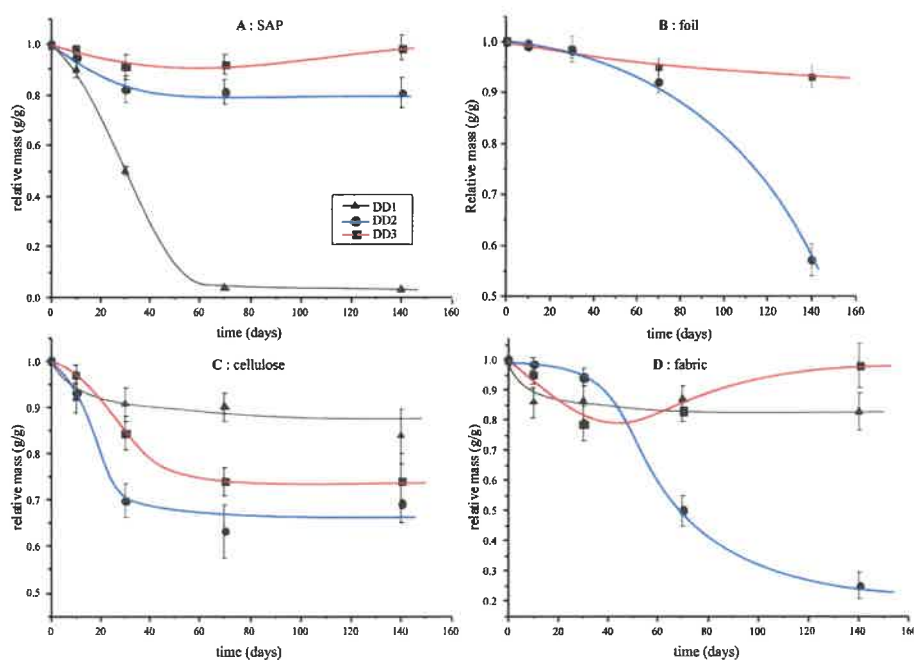


Fig. 3. Relative weight deviation during hydrolytic degradation of the samples SAP (A), polymer film (B), cellulose (C), and fabric (D).

increase in pH.

3.4. Hydrolytic degradation influence on pH

During the hydrolytic degradation pH of the solution surrounding each sample was monitored. The pH evolution is shown in the Fig. 4 together with the pH of blank sample containing deionized water. It was found that insertion of diaper sample to water immediately raised the pH of water of about two units. Then the pH decreased gradually due to formation of some degradation products (Egan and Salmon, 2022). However, judging from the blank sample (pure water) there must have been some adsorption of CO₂ that permeated through the seal. This analysis has revealed that dumping of disposable diapers of such kind will significantly increase the pH of surface water in contact. On the other hand the product of hydrolytic degradation will not affect the pH of the environment significantly.

In general, hydrolytic degradation of diaper components plays an important role in their degradation, as indicated especially by weight loss data. The degradation products slightly lower the pH of the surrounding water, but this effect is negligible and can even be considered an advantage (Mismisuraya et al., 2021). The only disadvantage is the

initial increase in pH due to the presence of material additives. On the other hand, a typical used diaper contains a load of body fluids that are usually acidic in nature, which can compensate for the observed pH increase.

3.5. Biodegradation

Biodegradation test of selected diapers' fragments were conducted according to the procedure described elsewhere (Walczak et al., 2015). The results obtained from measurements are summarized in the Fig. 5 and Table 2 and consist of biological activity of compost containing diaper fragments. For comparison, the results of the control compost are given in the Table 2.

The higher the oxygen demand value, the more carbon was converted to CO₂. For samples containing diaper fragments made of paper (DD1P, DD2P, DD3P), the best biodegradation was observed during the first 14 days, then the dynamics decreased, which can be attributed to a decrease in the amount of available carbon.

In the case of cellulose containing absorbent core samples (DD1C, DD2C, DD3C), not only biodegradation was not occurring, but biological activity was significantly inhibited. The results are lower than observed

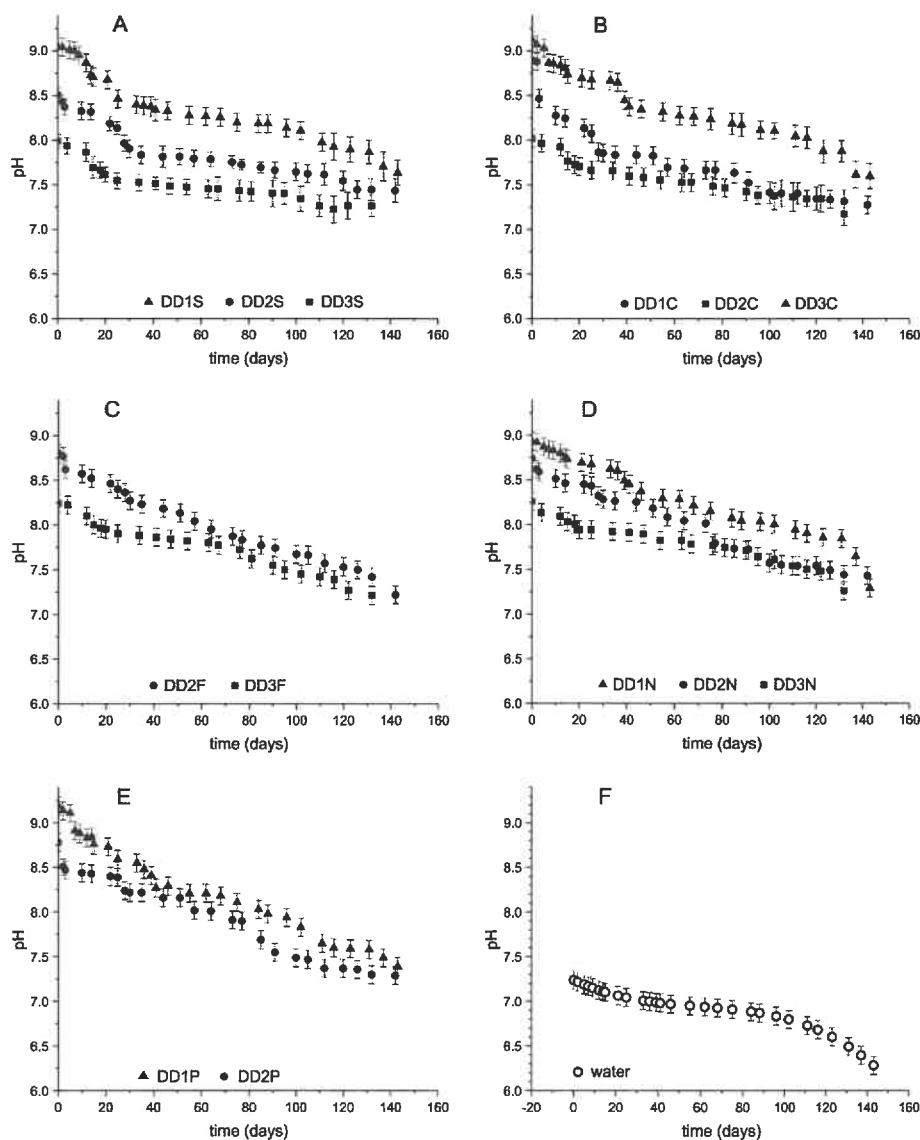


Fig. 4. The dependence of pH on the time of the hydrolytic degradation process for SAP (A), cellulose (B), polymer film (C), nonwoven fabric (D), paper (E), and water reference sample (F).

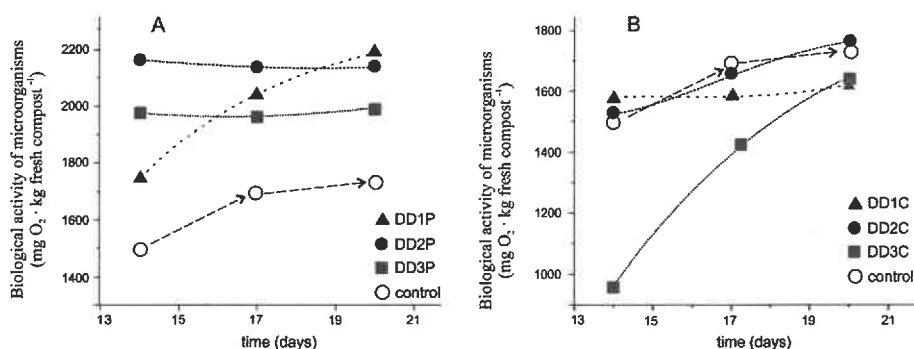


Fig. 5. The effect of disposable diapers on the biological activity of compost microorganisms: A for papier and B for fluff cellulose pulp.

Table 2

The effect of disposable diapers on the biological activity of compost microorganisms.

Type of diaper	Diaper fragment	Biological activity of microorganisms (mg O ₂ · kg fresh compost ⁻¹)		
		14 days	17 days	20 days
Control		1498 ± 60	1692 ± 34	1731 ± 18
DD1	Paper	1744 ± 87	2038 ± 44	2189 ± 65
	Absorbent core	1577 ± 25	1584 ± 58	1621 ± 22
DD2	Paper	2161 ± 19	2137 ± 47	2140 ± 64
	Absorbent core	1523 ± 31	1658 ± 55	1756 ± 61
DD3	Paper	1977 ± 16	1964 ± 36	1989 ± 42
	Absorbent core	958 ± 10	1400 ± 19	1645 ± 52

for the control compost. This is certainly due to the fact that these parts of diaper are responsible for fluids retention and thus they absorb water and thus inhibits biological and bacterial life.

3.6. Thermogravimetric analysis

Thermal stability of paper samples (DD1P, DD2P) as well as fluff pulp samples (DD2C, DD3C) has very similar thermogravimetric plots (see supplementary materials Figs. S19–S42). These results are not surprising since the main component of both kinds of materials is cellulose fibers (Maciel et al., 2019). All polymer parts presented notable weight loss at low temperatures (below 200 °C) and this is attributed to loss of absorbed water (Khanyile et al., 2020). As temperature increases, the mass-loss rate increases. DD1P, DD2P, DD2C, and DD3S samples with about 85% grafting exhibited thermal degradation at approximately 360 °C (Table 3). The first significant weight loss (10%) was recorded at 270 and 280 °C and can be attributed to the degradation of hemicellulose, the degradation of which is a one-step process. (Yang et al., 2007). The maximum mass loss based on the literature data is at 355 °C in pure

Table 3

Thermogravimetric analysis for all samples from DD1, DD2 and DD3.

Diaper Sample	TGA (5 wt % loss) [°C]	TGA (10 wt % loss) [°C]	Decomposition temperature [°C] Step 1	Decomposition temperature [°C] Step 2	Decomposition temperature [°C] Step 3	Decomposition temperature [°C] Step 4
DD1	P	97.2 ± 0.3	279.1 ± 0.1	359.1 ± 0.2	-	-
	S	70.3 ± 0.4	131.7 ± 0.2	369.8 ± 0.3	448.8 ± 0.3	883.1 ± 0.2
	N	315.3 ± 0.2	330.7 ± 0.1	358.2 ± 0.3	464.8 ± 0.4	-
DD2	N	314.5 ± 0.3	326.7 ± 0.2	358.8 ± 0.1	-	-
	F	274.6 ± 0.5	365.4 ± 0.2	478.4 ± 0.1	-	-
	P	68.5 ± 0.2	270.8 ± 0.1	359.1 ± 0.4	-	-
	C	71.1 ± 0.4	281.1 ± 0.1	357.4 ± 0.3	-	-
	S	55.6 ± 0.3	91.7 ± 0.2	385.8 ± 0.2	447.1 ± 0.1	871.5 ± 0.1
DD3	N	282.8 ± 0.2	331.6 ± 0.3	356.5 ± 0.2	463.9 ± 0.2	-
	F	308.9 ± 0.1	358.6 ± 0.2	470.8 ± 0.1	-	-
	C	61.7 ± 0.5	270.5 ± 0.3	356.4 ± 0.2	-	-
	S	73.3 ± 0.4	141.3 ± 0.5	303.2 ± 0.1	361.8 ± 0.1	447.9 ± 0.2

cellulose, although there are some mentions of the process occurring at 360 °C (Zheng et al., 2019).

It can be observed from all thermogravimetric analyses that samples undergo a slight initial mass loss of 5% (close to 100 °C), probably due to the existence of residual water in the example. In all materials, the primary degradation step with T_{max} at 355 ± 5 °C was related to the degradation of cellulose (Zheng et al., 2019).

Pure polypropylene of nonwoven (samples DD1N and DD3N) shows two degradation steps at approximately 360 °C and 465 °C (DD3N) (Abbas-Abadi, 2020). The weight loss of polyethylene films (samples DD2F and DD3F) occurred in a one-step degradation process from 478 °C to 471 °C (Abbas-Abadi, 2020).

Few decomposition stages were observed in samples DD1S, DD2S, and DD3S in the temperature range of 300–900 °C, attributed to the thermal degradation of different compounds present in the sample and characterizing a superabsorbent.

3.7. SWOT analysis of the development of biodegradable disposable diapers

The acronym SWOT stands for strengths (S), weaknesses (W), opportunities (O), and threats (T) and corresponds with a structured planning method for evaluation of those four elements in a given project or venture. Circular economy has been the subject of extensive research addressed in the recent literature on environmental sustainability. Starting with the diagnosis of the traditional linear human economy that has caused adverse environmental impacts both locally and globally it was developed the theory of the natural economy, which in contrary is circular. The concept of circular economy is emerged from to the fields of industrial ecology and industrial symbiosis. The latter is developed since 2006 and gave raise to theories such as social network analysis and circular economy (Paes et al., 2019).

A strategic analysis of the development of effective solutions for biodegradable baby diapers design was carried out using the SWOT

analysis. This analysis proved to be a useful tool allowing assessing the strengths, weaknesses, opportunities and threats for different issues and projects. Here we decided to apply it to analyze the problems associated with utilization of disposable diaper wastes. As indicated in the introduction, there are many approaches developed to solve the problem of disposable diaper waste. Among these, the greatest importance is currently attached to two of them i.e. the incineration and composting of biodegradable diapers. The latter method is connected with the introduction of fully biodegradable diapers into common use. As intensive work on their evaluation and implementation is currently underway, it seems advisable to carry out a SWOT analysis of this solution. In this analysis, we have mostly based on the results obtained due course of the project described in this article and the analysis output is depicted in Fig. 6.

The production of biodegradable diapers is an example of implementation a circular economy in household waste management. Compliance with the concept of a circular economy significantly reduces the difficult to utilize waste from everyday products, but at the same time for companies producing compostable diapers it is an important argument strengthening their brand. Disposable diapers are in common use and there is no indication that modern society will have to renounce them, on the other hand, they are a source of serious environmental pollution. Biodegradable diapers combine two important ideas rooted in the circular economy, firstly, they can bring a solution that allows for effective reduction of the amount of solid waste deposited in landfills for decades, and secondly, their construction is based on materials obtained from renewable raw materials. As the analysis presented in point 3.1 of this work shows, apart from a few exceptions, studied diapers were made of natural polymers of such as cellulose, starch, and their derivatives. The strength of the discussed solution is undoubtedly the remarkable positive impact on the environment. The use of raw materials from renewable sources and the prospect of reducing the amount of waste in landfills is a big argument.

Biodegradable diapers are an interesting and useful solution, but it

should be noted that they must compose a system that meets two, not necessarily coherent requirements. From the consumer's point of view, it is now important to care for the natural environment and implement zero-waste solutions and this new product will fulfil the requirement smoothly. However, the key feature of a diaper is to ensure high efficiency in terms of the basic functions of the product, which is clean and convenient handling of baby body fluids. In this context, it should be noted that the replacement of some elements currently made of plastics obtained from fossil fuels with their biopolymer counterparts involves a reduction in the functionality of diapers. Particularly it concerns superabsorbent grains, which are responsible for the effectiveness of the retention of body fluids in the diaper. As indicated by the published results of research on alternative biodegradable SAPs, the efficiency of those made of cellulose-based and starch-based materials is not comparable to their polyacrylate equivalents. Further research and implementation in the field of synthesis of new SAPs and crosslinkers of natural origin are needed. This will help to optimize the design of the new biodegradable diapers and consequently allow the replacement of traditional disposable diapers with biodegradable diapers that have a reasonable rate of disintegration due to composting.

The disadvantage of this solution is the lack of available and cheap components for the production of new diapers. Another significant weakness of this solution is the fact that paper and cellulose pulp are used in the currently produced biodegradable diapers. Although contemporary trends encouraging the use of these materials as ecological, they have an important and neglected in discussions disadvantage, which is a very high carbon footprint. Therefore, it would be advisable to develop environmentally friendly methods of producing paper and cellulose-based materials, or replace these materials with other biodegradable polymers without negative environmental impact.

Considering the possible opportunities corresponding with implementation of this solution, the possibility of reducing a significant source of plastic waste from household waste is in the foreground. In addition, it seems valuable to be able to replace the structural elements of another

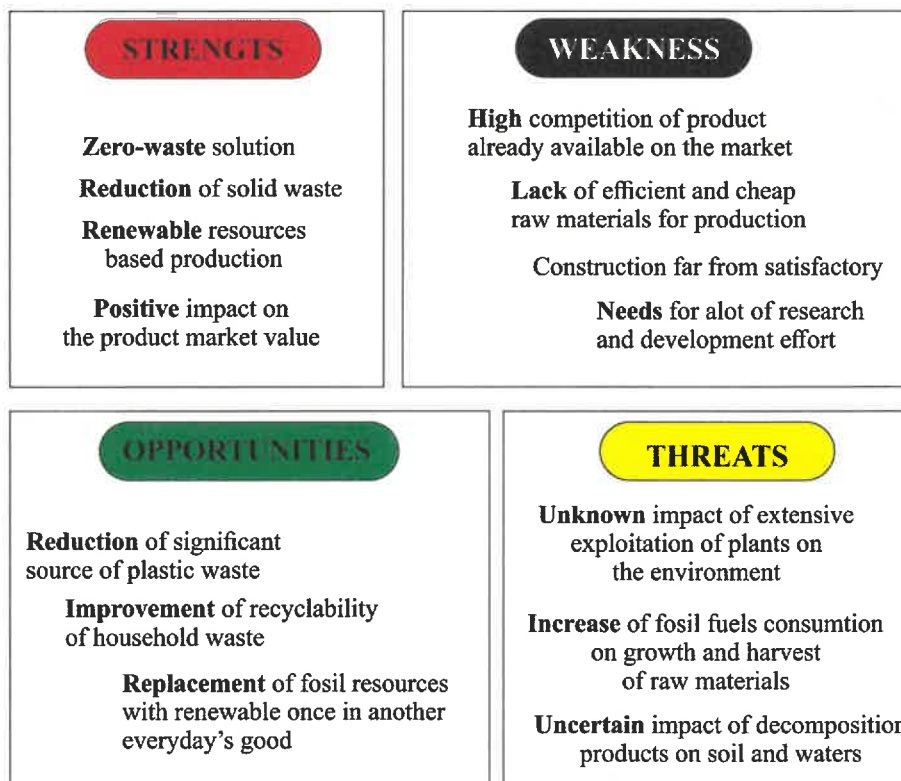


Fig. 6. SWOT analysis for the development and introduction of biodegradable diapers as a solution of used diapers waste stream.

everyday good made of non-degradable materials derived from fossil fuels with materials from renewable sources.

The analysis cannot ignore the potential threats associated with the implementation of this solution. It should be emphasized here that the full implementation of the idea of biodegradable diapers is still on the horizon, as it requires adaptation and even development of appropriate new materials for the production of such diapers. Moreover after that it will be necessary a thorough examination of the processes of decomposition of these products under various conditions. As our research shows, it is not a simple matter. And the uncertainty as to whether the composting or other degradation processes of these wastes will pose further risks to the environment is can raise a fear and uncertainty.

At the current stage of development of this solution, an appropriate government strategy and effective support systems for entities trying to implement technologies that ensure the popularization of the use of biodegradable diapers may turn out to be helpful.

4. Conclusions

As recent environmental studies have shown, used disposable diapers became a serious burden to the environment. One of the solutions currently being developed is to bring to market biodegradable disposable diapers made of materials that would easily decompose in the environment without generating toxic breakdown products. This study involved tests of three such diapers already available on the market. As our analysis shows, a significant problem with these diapers is the high water retention in the responsible parts. Excess water in certain layers inhibits the growth of microorganisms. At the same time, the binding of water from the environment by the superabsorbent leads to drying of the compost, decreasing its biological activity. On the other hand, the high water content of cellulose pulp and superabsorbent promotes degradation by oxidative hydrolysis, which, as our results indicate, occurs even under isolated conditions with limited oxygen.

The main research goal of this study was to determine the influence of recent biodegradable diaper composition and confirming the producer's assurances about the biodegradability of products. And we have found that in general most of the parts undergo biodegradation. According to our findings, in most cases manufactures utilize biopolymers such as cellulose and starch as source material. The biological roots of source material introduce the biodegradability as it was expected; however, the dynamics of degradation is not impressive. Hydrolytic degradation study unveiled that although the degradation process of unused diaper does not affect significantly the pH of surrounding water; its mere presence significantly alkalizes the water. However, taking in to account the fact that used diapers will be saturated with acidic body fluids; this effect likely will be cancelled.

The current material engineering trend is related to searching for alternative materials for synthetic polymer materials. It is first and foremost beneficial to carry out various types of modifications, giving the materials new, unique properties, or to develop materials containing renewable plant materials.

CRedit authorship contribution statement

Elżbieta Czarna: Conceptualization, Methodology, Resources, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Revision – Review & Editing, Funding acquisition. **Maciej Walczak**: Investigation. **Gopalakrishnan Kumar**: Writing – review & editing, Revision – Review & Editing, Supervision. **Grzegorz Piechota**: Conceptualization, Data curation, Writing – review & editing, Revision – Review & Editing, Supervision. **Jacek Nowaczyk**: Conceptualization, Methodology, Resources, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Revision – Review & Editing, Supervision, Project administration.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgement

The authors acknowledge the financial support from The Ministry of Education and Science funded this research, within the Implementation Ph.D. study of Elżbieta Czarna, Statutory funds of Nicolaus Copernicus University in Toruń, Poland, and budget of Plastica Sp. z o.o in Frydrychowo, Poland.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134426>.

References

- Abbas-Abadi, M.S., 2020. The effect of process and structural parameters on the stability, thermo-mechanical and thermal degradation of polymers with hydrocarbon skeleton containing PE, PP, PS, PVC, NR, PBR and SBR. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1434 143, 2867–2882. <https://doi.org/10.1007/S10973-020-09344-0>, 2020.
- Ahmad, Z., Salman, S., Khan, S.A., Amin, A., Rahman, Z.U., Al-Ghamdi, Y.O., Akhtar, K., Baksh, E.M., Khan, S.B., 2022. Versatility of hydrogels: from synthetic strategies, classification, and properties to biomedical applications. *Gels* 8, 167. <https://doi.org/10.3390/gels8030167>.
- Al-Jabari, M., Ghyadah, R.A., Alokely, R., 2019. Recovery of hydrogel from baby diaper wastes and its application for enhancing soil irrigation management. *J. Environ. Manag.* 239, 255–261. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.03.087>.
- Alam, M.N., Islam, M.S., Christopher, L.P., 2019. Sustainable production of cellulose-based hydrogels with superb absorbing potential in physiological saline. *ACS Omega* 4, 9419–9426. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00651>.
- Bhaladhare, S., Das, D., 2022. Cellulose: a fascinating biopolymer for hydrogel synthesis. *J. Mater. Chem. B* 10, 1923–1945. <https://doi.org/10.1039/D1TB02848K>.
- Bitencourt, G.R., Alves, L. de A.F., Santana, R.F., 2018. Practice of use of diapers in hospitalized adults and elderly: cross-sectional study. *Rev. Bras. Enferm.* 71, 343–349. <https://doi.org/10.1590/0034-7167-2016-0341>.
- Budyk, Y., Fullana, A., 2019. Hydrothermal carbonization of disposable diapers. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103341. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103341>.
- Castellani, V., Sanyé-Mengual, E., Sala, S., 2021. Environmental impacts of household goods in Europe: a process-based life cycle assessment model to assess consumption footprint. *Int. J. Life Cycle Assess.* 26, 2040–2055. <https://doi.org/10.1007/s11367-021-01987-x>.
- Colón, J., Mestre-Montserrat, M., Puig-Ventosa, I., Sánchez, A., 2013. Performance of compostable baby used diapers in the composting process with the organic fraction of municipal solid waste. *Waste Manag.* 33, 1097–1103. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2013.01.018>.
- Cordella, M., Bauer, I., Lehmann, A., Schulz, M., Wolf, O., 2015. Evolution of disposable baby diapers in Europe: Life cycle assessment of environmental impacts and identification of key areas of improvement. *J. Clean. Prod.* 95, 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.040>.
- Cottugno, S., Mensitieri, G., Musto, P., Sanguigno, L., 2005. Molecular interactions in and transport properties of densely cross-linked networks: a time-resolved FT-IR spectroscopy investigation of the epoxy/H₂O system. *Macromolecules* 38, 801–811. <https://doi.org/10.1021/ma040008j>.
- Coutinho, D.F., Sant, S.V., Shin, H., Oliveira, J.T., Gomes, M.E., Neves, N.M., Khademhosseini, A., Reis, R.L., 2010. Modified Gellan Gum hydrogels with tunable physical and mechanical properties. *Biomaterials* 31, 7494–7502. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.06.035>.
- Deng, Y., Huang, M., Sun, D., Hou, Y., Li, Y., Dong, T., Wang, X., Zhang, L., Yang, W., 2018. Dual physically cross-linked κ-carrageenan-based double network hydrogels with superior self-healing performance for biomedical application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 37544–37554. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15385>.
- Egan, J., Salmon, S., 2022. *Strategies and Progress in Synthetic Textile Fiber Biodegradability*, SN Applied Sciences. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04851-7>.
- Harmon, C., 1966. Absorbent Product Containing a Hydrocolloidal Composition. US3670731A.
- Ichiura, H., Nakaoka, H., Konishi, T., 2020. Recycling disposable diaper waste pulp after dehydrating the superabsorbent polymer through oxidation using ozone. *J. Clean. Prod.* 276, 123350. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.123350>.

- Kakonke, G., Tesfaye, T., Sithole, B.B., Ntunka, M., 2019. Review on the manufacturing and properties of nonwoven superabsorbent core fabrics used in disposable diapers. *Int. J. Chem. Sci.* 17, 21. <https://doi.org/10.21767/0972-768X.1000300>.
- Karimi, H., Yu, Q.L., Brouwers, H.J.H., 2020. Valorization of waste baby diapers in concrete. *Resour. Conserv. Recycl.* 153, 104548 <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104548>.
- Khanyile, A., Caws, G.C., Nkomo, S.L., Mkhize, N.M., 2020. Characterisation study of various disposable diaper brands. *Sustain* 12, 1–18. <https://doi.org/10.3390/su122410437>.
- Kho, S.C., Phang, X.Y., Ng, C.M., Lim, K.L., Lam, S.S., Ma, N.L., 2019. Recent technologies for treatment and recycling of used disposable baby diapers. *Process Saf. Environ. Protect.* <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.016>.
- Kilegran, L., 2020. Method Development for Producing Napkins and Femcare Absorbent Cores by Using an Airlaid Former. STOCKHOLM.
- Klein, M., Poverenov, E., 2020. Natural biopolymer-based hydrogels for use in food and agriculture. *J. Sci. Food Agric.* 100, 2337–2347. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10274>.
- Kotelnikova, N.E., Mikhailidi, A.M., 2012. Hydrate cellulose films and preparation of samples modified with nickel nano- and microparticles. II. Intercalation of nickel into hydrate cellulose films. *Cellul. Chem. Technol.* 46, 27–33.
- Laity, P.R., Hay, J.N., 2000. Measurement of water diffusion through cellophane using attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy. *Cellulose* 7, 387–397. <https://doi.org/10.1023/A:1009263118424>.
- Lam, S.S., Wan Mahari, W.A., Ma, N.L., Azwar, E., Kwon, E.E., Peng, W., Chong, C.T., Liu, Z., Park, Y.K., 2019. Microwave pyrolysis valorization of used baby diaper. *Chemosphere* 230, 294–302. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.054>.
- Lim, J.K., Müller, J., Mahdi, F.N., Chen, S.K., Tan, K.B., Lee, O.J., 2022. New open-loop recycling approaches for disposable diaper waste. *Environ. Rev.* 30, 268–279. <https://doi.org/10.1139/er-2021-0033>.
- Llanes, L., Dubessay, P., Pierre, G., Delattre, C., Michaud, P., 2020. Biosourced polysaccharide-based superabsorbents. *Polysaccharides* 1, 51–79. <https://doi.org/10.3390/POLYSACCHARIDES1010005>.
- Maciel, J.S., Azevedo, S., Correia, C.R., Costa, A.M.S., Costa, R.R., Magalhães, F.A., de Sousa Monteiro, A.A., Costa, J.F.G., de Paula, R.C.M., Feitosa, J.P.A., Mano, J.F., 2019. Oxidized cashew gum scaffolds for tissue engineering. *Macromol. Mater. Eng.* 304 <https://doi.org/10.1002/MAME.201800574>.
- Majumdar, S., Adhikari, B., 2005. Taste sensing with cellophane phosphate membrane. *Anal. Chim. Acta* 554, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.019>.
- Marsh, P.T., 2003. Acquisition Distribution Layer Having Void Volumes for an Absorbent Article. US20040002688A1.
- Mehra, S., Nisar, S., Chauhan, S., Singh, G., Singh, V., Rattan, S., 2021. A dual stimuli responsive natural polymer based superabsorbent hydrogel engineered through a novel cross-linker. *Polym. Chem.* 12, 2404–2420. <https://doi.org/10.1039/D0PY01729A>.
- Mendoza, J.M.F., D'Aponte, F., Gualtieri, D., Azapagic, A., 2019. Disposable baby diapers: life cycle costs, eco-efficiency and circular economy. *J. Clean. Prod.* 211, 455–467. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.146>.
- Mignon, A., De Belie, N., Dubruel, P., Van Vlierberghe, S., 2019. Superabsorbent polymers: a review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and 'smart' derivatives. *Eur. Polym. J.* 117, 165–178. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.054>.
- Mirabella, N., Castellani, V., Sala, S., 2013. Life cycle assessment of bio-based products: a disposable diaper case study. *Int. J. Life Cycle Assess.* 18, 1036–1047. <https://doi.org/10.1007/s11367-013-0556-6>.
- Mismisuraya, M.A., Yaacob, N.D., Najihah Zulkifl, N.A., 2021. Biotic degradation of plastic hygiene products by using pleurotus ostreatus. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 765 <https://doi.org/10.1088/1755-1315/765/1/012015>.
- Moretti, C., Corona, B., Hoefnagels, R., Vural-Gürsel, I., Gosselink, R., Junginger, M., 2021. Review of life cycle assessments of lignin and derived products: lessons learned. *Sci. Total Environ.* 770, 144656 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144656>.
- Mummaleti, G., Sarma, C., Kalakandan, S., Sivanandham, V., Rawson, A., Anandharaj, A., 2021. Optimization and extraction of edible microbial polysaccharide from fresh coconut inflorescence sap: an alternative substrate. *Lebensm. Wiss. Technol.* 138, 110619 <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110619>.
- Olsson, A.-M., Salmén, L., 2004. The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 339, 813–818. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.01.005>.
- Paes, L.A.B., Bezerra, B.S., Deus, R.M., Jugend, D., Battistelle, R.A.G., 2019. Organic solid waste management in a circular economy perspective – a systematic review and SWOT analysis. *J. Clean. Prod.* 239, 118086 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118086>.
- Pawelzik, P., Carus, M., Hotchkiss, J., Narayan, R., Selke, S., Wellisch, M., Weiss, M., Wicke, B., Patel, M.K., 2013. Critical aspects in the life cycle assessment (LCA) of bio-based materials – reviewing methodologies and deriving recommendations. *Resour. Conserv. Recycl.* 73, 211–228. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.02.006>.
- Pérez Arribas, Z., Kowalska, M.A., Perez Camacho, M.N., Faraca, G., Tosches, D., Sinkko, T., Wol, O., 2021. Revision of EU Ecolabel Criteria for Absorbent Hygiene Products. <https://doi.org/10.2760/XXXXX>.
- Platen, P.H., Wirtz, A., 1999. Applications of Analysis Measurement of the Respiration Activity of Soils Using the OxiTop Control Measuring System Basic Principles and Process Characteristic Quantities.
- Plotka-Wasyłka, J., Makoś-Chelstowska, P., Kurowska-Susdorf, A., Treviño, M.J.S., Guzmán, S.Z., Mostafa, H., Cordella, M., 2022. End-of-life management of single-use baby diapers: analysis of technical, health and environment aspects. *Sci. Total Environ.* 836, 155339 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155339>.
- Qureshi, M.A., Nishat, N., Jadoun, S., Ansari, M.Z., 2020. Polysaccharide based superabsorbent hydrogels and their methods of synthesis: a review. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 1, 100014 <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2020.100014>.
- Rykowska, I., Nowak, I., Nowak, R., 2021. Soft contact lenses as drug delivery systems: a review. *Molecules* 26. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26185577>.
- Somers, M.J., Alfaro, J.F., Lewis, G.M., 2021. Feasibility of superabsorbent polymer recycling and reuse in disposable absorbent hygiene products. *J. Clean. Prod.* 313, 127686 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127686>.
- Takai, H., Kido, T., 1993. Liquid Permeous Topsheet for a Body Fluid Absorbent Article. <https://doi.org/10.1080/00033799300200371>. EP0587118B1.
- Tohamy, H.S., 2018. Amphiphilic Materials 52, 193–200.
- Velasco Perez, M., Sotelo Navarro, P.X., Vazquez Morillas, A., Espinosa Valdemar, R.M., Hermoso Lopez Araiza, J.P., 2021. Waste management and environmental impact of absorbent hygiene products: a review. *Waste Manag. Res.* 39, 767–783. <https://doi.org/10.1177/0734242X20954271>.
- Walczak, M., Swiontek Brzezinska, M., Sionkowska, A., Michalska, M., Jankiewicz, U., Deja-Sikora, E., 2015. Biofilm formation on the surface of polylactide during its biodegradation in different environments. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 136, 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.09.036>.
- Wciorka, M., Kreuzer, C.H., Schoenborn, U.F., 2021. Disposable absorbent article. *Med. Text. US* 11, 645, 083.
- Wegrzynowska-Drzymalska, K., Grebicka, P., Mlynarczyk, D.T., Chelminiak-Dudkiewicz, D., Kaczmarek, H., Goslinski, T., Ziegler-Borowska, M., 2020. Crosslinking of chitosan with dialdehyde chitosan as a new approach for biomedical applications. *Materials* 13 (3413 13), 3413. <https://doi.org/10.3390/MA13153413>, 2020.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- Yaradoddi, J.S., Banapurmath, N.R., Ganachari, S.V., Soudagar, M.E.M., Mubarak, N.M., Hallad, S., Hugar, S., Fayaz, H., 2020. Biodegradable carboxymethyl cellulose based material for sustainable packaging application. *Sci. Rep.* 10, 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78912-z>.
- Zheng, C., Li, D., Ek, M., 2019. Mechanism and kinetics of thermal degradation of insulating materials developed from cellulose fiber and fire retardants. *J. Therm. Anal. Calorim.* 135, 3015–3027. <https://doi.org/10.1007/S10973-018-7564-5/TABLES/3>.

