

УДК 547.458.81:54.056

## **IN SITU СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХФАЗНЫХ ГИБРИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИН/ЦЕЛЛЮЛОЗА МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ**

© *Н.Е. Котельникова<sup>1\*</sup>, Е.Н. Власова<sup>1</sup>, Н.Н. Сапрыкина<sup>1</sup>, А.М. Михаилиди<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия), e-mail: nkotel@mail.ru*

<sup>2</sup> *Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Б. Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия)*

Двухфазные гибридные гидрогели порошковой (ПЦ) и/или микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и биологически активного природного циклического олигосахарида  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) были получены путем совмещения компонентов в одном растворителе N,N-диметилацетамид/LiCl и регенерации гидрогелей из растворов. Гибридные гидрогели целлюлоза/ $\beta$ -циклодекстрин (МКЦ/ $\beta$ -ЦД) впервые синтезированы без применения кросс-агентов и/или других компонентов, способствующих гелеобразованию, без применения осадителей, антирастворителей и в атмосферных условиях. Свойства композитов зависели от вида порошковой целлюлозы и метода совмещения компонентов. Оптимальным методом получены композитные гидрогели при совмещении раствора ПЦ 1–3 масс.% концентрации в ДМАА/LiCl с последующим добавлением порошка  $\beta$ -ЦД. Вододерживающая способность гидрогеля МКЦ/ $\beta$ -ЦД составляла 48.8 г·г<sup>-1</sup>, гидрогелей лиственной или льняной ПЦ/ $\beta$ -ЦД 62.9 и 55.5 г·г<sup>-1</sup> соответственно. Морфологию гибридных гелей характеризовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), функциональный состав – с помощью ИК-Фурье-спектроскопии. Показано, что гидрогели представляют собой двухфазные взаимопроникающие системы, взаимодействующие на границе раздела фаз. Обе фазы сосуществуют в виде монолитного агломерата, дополнительно стабилизированного водородными связями. Каждая фаза имеет индивидуальную форму и морфологическую структуру. Результаты позволяют прогнозировать использование целлюлозосодержащих материалов, в том числе отходов, в создании новых гибридных композитов.

*Ключевые слова:*  $\beta$ -циклодекстрин, порошковая целлюлоза, микрокристаллическая целлюлоза, гибридные гидрогели, двухфазные системы, ИК-Фурье спектроскопия, СЭМ.

### **Введение**

Целлюлоза – наиболее широко распространенный природный гомополимерный полисахарид, который не проявляет токсических свойств по отношению к человеку и окружающей среде, биосовместимый и биоразлагаемый. Пространственная линейная структура целлюлозной цепи и гидрофильность, благодаря наличию доступных реакционноспособных ОН-групп в целлюлозных звеньях, позволяют использовать цел-

люлозу во многих реакционных процессах, основанных на химических взаимодействиях с широким спектром соединений, на физической модификации и на свойствах гидрофильной поверхности макромолекул целлюлозы.

Порошковые целлюлозы (ПЦ) и микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) являются продуктами модификации природных целлюлоз. Интерес к данным материалам связан с возможностями применения ПЦ и МКЦ в областях, не характерных для

---

*Котельникова Нина Ефимовна* – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,  
e-mail: nkotel@mail.ru

*Власова Елена Николаевна* – научный сотрудник,  
e-mail: EI021960@gmail.com

*Сапрыкина Наталья Николаевна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник,  
e-mail: elmic@hq.macro.ru

*Михаилиди Александра Михайловна* – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии полиграфического производства,  
e-mail: amikhailidi@yahoo.com

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

традиционных целлюлозных волокон. МКЦ является промышленным продуктом и широко используется в качестве инертного наполнителя в производстве лекарственных форм многих препаратов, а также в качестве диетологической добавки и самостоятельного средства при лечении некоторых желудочно-кишечных заболеваний [1], что обусловлено ее высокими сорбционными свойствами, а также в пищевой, косметической промышленности и в различных областях техники.

Синтез, изучение и использование композиционных материалов (КМ) на основе целлюлозы, ее модификаций и производных получили широкое развитие ввиду неограниченных возможностей их применения, особенно в области медицины, фармакологии и пищевой промышленности, о чем свидетельствует огромное количество монографий, обзоров, патентов и других публикаций [2–6].

КМ на основе целлюлозы встречаются в нескольких основных формах: порошков, суспензий наноцеллюлозы, пленок, волокон, гидро-, органо- и аэрогелей. Особый интерес ввиду больших потенциальных возможностей их применения представляют гели на основе целлюлозы. Как обратимые, так и стабильные гели образуются путем сшивания в растворах эфиров целлюлозы таких как метилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и т.п. Во всех случаях в зависимости от используемого производного целлюлозы для образования гелей используют ряд сшивающих агентов и катализаторов, например, эпихлоргидрин (ЭХГ), альдегиды, производные мочевины, карбодиимиды и полифункциональные карбоновые кислоты [7].

Циклодекстрины представляют собой природные циклические олигосахариды, образующиеся в результате реакции внутримолекулярного транс-гликозилирования продуктов гидролиза крахмала [8]. Циклодекстрины состоят из шести ( $\alpha$ -ЦД), семи ( $\beta$ -ЦД) или восьми ( $\gamma$ -ЦД) D-(+)-глюкопиранозных единиц, объединенных в макроциклы 1,4-гликозидными связями (рис. 1а). Каждая из хиральных единиц глюкозы в молекуле ЦД находится в жесткой конформации  ${}^4C_1$ -кресло, что дает макроцикл в форме полого усеченного конуса с внутренней полостью диаметром 6–10 Å в зависимости от вида ЦД (рис. 1б). Данная форма стабилизирована водородными связями между ОН-группами, а также  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями; при таком расположении отсутствует свободное вращение по  $\alpha$ -1,4-связи [9]. Все ОН-группы в циклодекстринах находятся на внешней поверхности молекулы, при этом первичные С6 гидроксилы расположены на более узком (нижнем) торце молекулы и направлены в одну сторону, а вторичные (С2 и С3) гидроксилы – на противоположном (широком) торце и направлены в другую сторону. Каждая структурная единица циклодекстрина имеет гидрофобную полость, которая содержит гликозидный кислород и неполярные атомы водорода, что делает ее менее гидрофильной [10, 11]. Поэтому она может выступать в качестве «хозяина» для неорганических, органических и хиральных гидрофобных гостевых молекул («гостей») при формировании комплексов (соединений) включения (клатратов) или супермолекул [12]. Таким образом, циклодекстрины имеют уникальное дифильное строение – гидрофильную (за счет первичных гидроксильных групп) поверхность и менее гидрофильную внутреннюю полость – «ловушку» (рис. 1б). Особенности строения обуславливают более высокую жесткость цепи и низкую растворимость в воде молекул  $\beta$ -ЦД по сравнению с  $\alpha$ - и  $\gamma$ -ЦД.

$\beta$ -ЦД является доступным олигомером и обладает многими уникальными свойствами, однако его низкая растворимость в воде (табл. 1) является ограничивающим фактором для получения и изучения соединений включения, образованных этим циклическим олигосахаридом. Это свойство важно также для растворения и стабилизации гидрофобных молекул в воде.

Применение  $\beta$ -циклодекстрина в качестве «хозяина» при образовании соединений включения имеет классическую фармацевтическую перспективу, главным образом в качестве «контейнера» для лекарственных препаратов [13]. Циклодекстриновый каркас защищает включенное лекарственное вещество от биоразложения, способствует повышению его растворимости и содействует его таргетной доставке за определенное время, при этом уменьшая раздражающее действие на пищеварительный тракт при пероральном применении препарата [14]. Например, известны соединения  $\beta$ -ЦД с противовирусными [15], противовоспалительными, обезболивающими [11], противораковыми препаратами и антиоксидантами [16]. Поскольку  $\beta$ -ЦД способен образовывать комплексы включения с ароматическими и фенольными соединениями [17], металлами и красителями [18], соединения на его основе используют для очистки сточных вод от загрязнений [19].

Для получения комплексов включения размер внутренней полости циклодекстрина должен соответствовать геометрическим размерам молекулы гостя. Исходя из этого,  $\beta$ -ЦД, каждая полость которого имеет диаметр 7.8 Å и объем 262 Å<sup>3</sup> (табл. 1), способен образовывать комплексы включения с ароматическими и гетероциклическими молекулами [20].

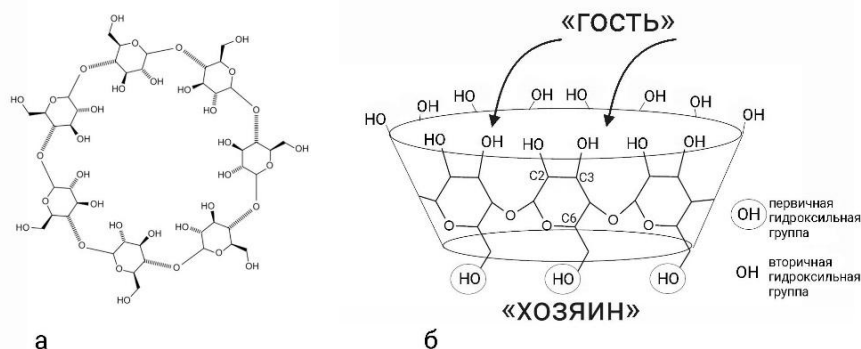


Рис. 1. Химическая структура (а) и форма молекул  $\beta$ -циклодекстрина (б) [21]

Возможность создания композиционных материалов, в том числе гибридных гидрогелей, путем совмещения двух природных соединений – целлюлозы и  $\beta$ -циклодекстрина, обладающих высоким практическим потенциалом, многократно исследована и широко описана [17, 20–23]. Отметим, что поведение и свойства материалов, изготовленных из индивидуальных полимеров, в том числе, целлюлозы, в основном, значительно меняются в процессе их переработки. Это тесно связано со структурой и морфологией составляющих их цепей. Расположение гибких по своей природе длинных цепей целлюлозы поддается модификации в процессе переработки, поэтому материалы, изготовленные из одного и того же образца полимера, могут вести себя совершенно по-разному при использовании различных средств и способов для их обработки [24, 25]. Это иллюстрируем рядом примеров совмещения целлюлозы, ее модификаций и  $\beta$ -ЦД.

В публикации [17]  $\beta$ -ЦД был привит при помощи ЭХГ в щелочной среде на наночеллюлозные (НФЦ) и на волокна лиственной древесины. Из полученных суспензий были приготовлены аэрогели для адсорбции фенола из сточных вод. Благодаря развитой удельной поверхности, в матрицу НФЦ иммобилизовали большее количество  $\beta$ -ЦД (19.03%), чем в матрицу древесных волокон (8.07%). Сшивка между ОН-группами целлюлозы и ОН-группами ЦД вызвала уплотнение целлюлозных цепей, что приводило к повышению термической устойчивости и более высокой механической прочности аэрогелей. Объемная плотность аэрогелей НФЦ-ЦД увеличивалась пропорционально концентрации НФЦ-ЦД в растворах, из которых они были получены. Водоудерживающая способность аэрогелей составила 70 г/г (г воды/1 г аэрогеля) и возрастала с увеличением концентрации. Максимальная сорбционная емкость аэрогелей НФЦ-ЦД по отношению к фенолам составила 148 ммоль/г, что подтверждает возможность использования полученных материалов в качестве эффективных сорбентов.

Гидрогели  $\beta$ -ЦД/целлюлоза были синтезированы в водном растворе NaOH/мочевина сшиванием с помощью ЭХГ [26]. Для приготовления гидрогелей растворы  $\beta$ -ЦД (1–4 масс.%) и целлюлозы (4 масс.%) в растворе NaOH/мочевина смешивали в соотношении 50/50. Результаты исследования показали, что  $\beta$ -ЦД находился в аморфной фазе целлюлозной матрицы. Гидрогели имели микропористую структуру, размеры пор мало изменялись, в то время как степень набухания и водопоглощение гидрогелей снижались с увеличением содержания  $\beta$ -ЦД. В гидрогели  $\beta$ -ЦД/целлюлоза вводили лекарственные средства 5-фторурацил, бычий сывороточный альбумин и краситель анилиновый синий. Было показано, что между наполнителями и  $\beta$ -ЦД образуются соединения включения.

Duan и соавторы получили физический гель на основе целлюлозы, содержащей  $\beta$ -ЦД в качестве молекулы-хозяина, и целлюлозы, содержащей ферроцен (Fc), в качестве гостевого полимера [7]. Целлюлозу растворяли в растворе NaOH/мочевина, к этому раствору добавляли  $\beta$ -ЦД и ЭХГ. Для получения Fc-целлюлозы ее растворяли в растворителе N,N-диметилацетамид/хлорид лития (ДМАА/LiCl), после чего добавляли раствор хлорида ферроценкарбоновой кислоты. Результаты работы подтвердили, что  $\beta$ -ЦД-целлюлоза и Fc-целлюлоза могут образовывать комплексы включения. Прочность геля Fc-целлюлоза/ $\beta$ -ЦД-целлюлоза на сжатие увеличивалась с увеличением концентрации целлюлозы. Авторы предполагали использование данного физического геля в качестве «умного» материала в биомедицинских целях.

Таким образом, литературный обзор показал, что композиционные материалы на основе целлюлозы и  $\beta$ -ЦД, синтезированы, в том числе, в виде гидро- и аэрогелей. В большинстве случаев использовали производные или модифицированные образцы целлюлозы, и синтезы проводили в присутствии кросс-агентов,

в результате получали химически сшитые гели. Физические композитные гели целлюлозы и  $\beta$ -ЦД изучены в значительно меньшей степени, поскольку возможность совмещения и взаимодействия этих двух природных соединений без предварительной модификации или в процессе синтеза является непростой задачей. Нами была поставлена цель исследовать возможность синтеза гибридных композитных систем путем совмещения  $\beta$ -ЦД и порошковой целлюлозы в общем комплексном растворителе ДМАА/LiCl и охарактеризовать их морфологию и функциональный состав с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ИК-Фурье спектроскопии.

### Экспериментальная часть

*Используемые материалы.* В качестве исходных использовали следующие материалы:  $\beta$ -циклодекстрина гидрат,  $C_{42}H_{70}O_{35} \cdot H_2O$  (Sigma-Aldrich, ФРГ) в порошковой форме, безводный хлорид лития классификации чда (Fluka, ФРГ) и ДМАА классификации ч (Acros Organics, ФРГ). Комплексный растворитель ДМАА/LiCl с содержанием 8 масс.% LiCl в смеси готовили согласно методике, описанной в работе [27].

Для синтеза композитов использовали три вида порошковых целлюлоз (ПЦ): лигноцеллюлозы (ЛЦ) (далее, целлюлозы), выделенные из волокон древесной лиственной целлюлозы и отходов низковолокнистого льняного волокна, и хлопковую микрокристаллическую целлюлозу (ЗАО «Полицел», Владимир, Россия). Основные характеристики порошковых целлюлоз представлены в работе [28].

*Синтез гибридных систем целлюлоза/ $\beta$ -циклодекстрин.* Для разработки оптимальных условий синтеза гибридных систем применяли несколько методов совмещения исходных компонентов [29], представленных на рисунке 2.

- 1) смешивание порошковых образцов целлюлоз и  $\beta$ -ЦД для приготовления сухих смесей разного состава и последующего со-растворения смесей в растворителе ДМАА/LiCl (твердофазный способ);
- 2) приготовление растворов целлюлоз и  $\beta$ -ЦД в растворителе ДМАА/LiCl и их совместное смешивание в одном реакторе до приготовления однородного раствора («мокрый» способ);
- 3) приготовление раствора одного из компонентов в растворителе ДМАА/LiCl и добавление к раствору другого компонента в твердой фазе, т.е. полутвердофазный способ совмещения исходных компонентов.

Синтез гибридных композитов во всех случаях осуществляли в растворителе ДМАА/LiCl.

Условия экспериментов варьировали в широких пределах:

- концентрацию растворов МКЦ и  $\beta$ -ЦД в диапазоне 0.1–5.0 масс.%;
- мольное соотношение  $\beta$ -ЦД/МКЦ: 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1 – при твердофазном способе; 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1 – при «мокром» способе; и 0.8 : 1, 1 : 1 и 1 : 7 в растворах льняной и лиственной ПЦ с добавлением  $\beta$ -ЦД (полутвердофазный способ);
- температуру при приготовлении смешанных растворов от 20 до 60 °С;
- время перемешивания сухих образцов для приготовления однородных смесей от 0.5 до 2 ч.

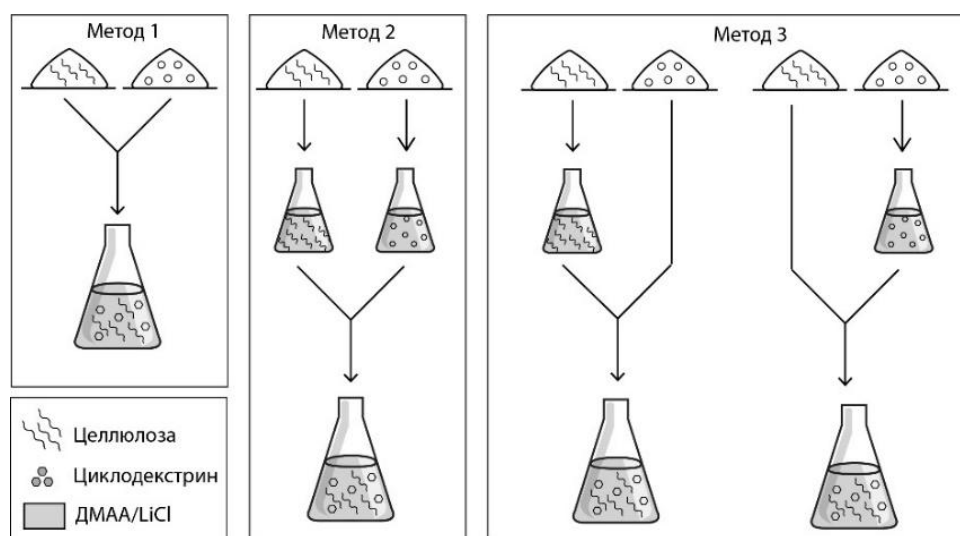


Рис. 2. Методы совмещения исходных компонентов при получении гибридных композитов

В результате со-растворения компонентов в растворителе ДМАА/LiCl и синтеза в растворе получали смешанные растворы, которые подвергали регенерации из растворов, как описано в работе [27]. Кратко: в растворах, помещенных в чашки Петри на 3–7 сутки, происходило концентрирование и образование новых дисперсных фаз. Благодаря специально разработанной технологии, спонтанная самоорганизация в со-растворе целлюлозы и ЦД проходила без применения осадителей и антирастворителей, при комнатной температуре и в атмосферных условиях. После промывки образовавшихся набухших гелей дистиллированной водой получали гидрогели (ГГ), которые хранили под слоем воды. ГГ целлюлоза/ $\beta$ -ЦД состояли из двух частично прозрачных фаз, соединенных вместе, и представляли собой оформленные материалы, не текучие, мягкие, упругие. Набухшие образцы оставались стабильными без изменения формы и размеров в течение неограниченного времени. Полученные гидрогели исследовали в набухшем состоянии, а также после высушивания при температуре 20 °С в атмосферных условиях.

Таким образом, все перечисленные методы являются мультистадийными процессами. На первой стадии проводили совмещение исходных компонентов твердофазным, полутвердофазным или «мокрым» способами, приводящими к получению смешанных систем. На втором – синтез гибридных композитов в общем растворителе ДМАА/LiCl. На третьем – со-коагуляция и получение гидрогелевых систем путем регенерации из смешанных растворов.

*Характеристика гибридных систем.* Водоудерживающую способность (ВС) гибридных композитов ( $\text{г}_в \cdot \text{г}_с^{-1}$ ) определяли гравиметрически, величины ВС рассчитывали по уравнению [20]:

$$BC = \frac{m - m_c}{m_c} = \frac{m_g}{m_c}$$

где  $m$  – масса набухшего геля, г,  $m_c$  – масса высушенного образца, г,  $m_g$  – масса воды, удерживаемой гидрогелем, г.

Функциональный состав исходных материалов и гибридных систем изучали методом ИК-Фурье спектроскопии. ИК-Фурье спектры порошковых образцов  $\beta$ -ЦД, регенерированной МКЦ (РМКЦ) и композитов в виде лиофильно высушенных гидрогелей регистрировали на спектрометре Bruker IFS 88 (ФРГ). Спектры снимали с использованием микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения (ATR НПВО) «Pike» (призма с углом 45° из материала ZnSe) (ATR НПВО). Разрешение 4  $\text{см}^{-1}$ , число сканов 40. При регистрации спектров НПВО вводили поправку, учитывающую глубину проникновения излучения в зависимости от длины волн.

Микроструктуру КМ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 55VP (Zeiss). Образцы охлаждали в жидком азоте, затем раскалывали в вакууме, после чего проводили напыление платиной при температуре (-140 °С) в вакуумной установке катодного распыления Q150T ES (Quorum, Великобритания). Производили съемку верхней и нижней поверхности композитных гидрогелей, высушенных при 25 °С при атмосферных условиях, а также поперечных срезов образцов при увеличениях 100–100000 и напряжении 5 кВт.

### **Результаты и их обсуждение**

Возможность совмещения и взаимодействия двух природных соединений,  $\beta$ -циклодекстрина и целлюлозы, как было показано в литературном обзоре, является непростой задачей и требует детального рассмотрения физико-химических свойств компонентов. В таблице 1 представлены физико-химические характеристики  $\beta$ -циклодекстрина и целлюлозы [8, 9, 20, 30–32].

Приведенные в таблице 1 данные показывают:

- химические формулы  $\beta$ -ЦД и целлюлозы идентичны,
- химический состав молекулы  $\beta$ -ЦД и целлюлозы очень близки,
- $\beta$ -ЦД и целлюлоза нерастворимы в органических растворителях,  $\beta$ -ЦД ограниченно растворим в воде,
- температуры разложения  $\beta$ -ЦД и целлюлозы близки.

Наиболее существенными отличиями являются следующие:

– количество D-(+)-глюкопиранозных единиц в макроцикле  $\beta$ -ЦД или цепи целлюлозы и, соответственно, молекулярная масса (ММ) компонентов. ММ применяемых в данном исследовании порошковых целлюлоз составляют ( $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ): 25130 (МКЦ), 38910 (лиственная ПЦ) и 43780 (льняная ПЦ). ММ  $\beta$ -ЦД равна 1134.98.

Таблица 1. Некоторые физические характеристики  $\beta$ -циклодекстрина и целлюлозы

| Параметры   | $\beta$ -циклодекстрин                                | Порошковая целлюлоза   |
|---|---|--|
| Класс соединения  | циклический олигосахарид                              | полисахарид  |
| Эмпирическая химическая формула   | $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot nH_2O / (C_{42}H_{70}O_{35})$ | $(C_6H_{10}O_5)_n$   |
| Количество D-(+)-глюкопиранозных единиц в макроцикле (ЦД) или цепи (Ц), n/СП <sub>v</sub> целлюлозы | 7   | 100–10000*   |
| Молярная масса, г/моль  | 1134.98   | лиственная 240<br>льняная 270<br>МКЦ 50                              |
| Внешний диаметр полости, Å  | 15.3 или 1.66**                                       | 15 · 10 <sup>3</sup> –4000 · 10 <sup>3</sup> (звено<br>62.14 г/моль) |
| Внутренний диаметр полости, Å   | 7.8 (0.78 нм) или 6.1–6.6**                           | –  |
| Высота полости, Å   | 7.8   | –  |
| Объем полости (ЦД) или элементарной ячейки (Ц), Å <sup>3</sup>                                      | 262   | 660–680**  |
| Количество молекул воды внутри полости***   | 8.7   | –  |
| Длина волокон, мкм  | порошок   | лиственная 50–90<br>льняная 30–150<br>МКЦ** 20–125                   |
| Растворимость в воде при 25 °С, г/100 мл  | 1.85  | не растворяется  |
| Растворимость в органических растворителях  | не растворяется                                       | не растворяется  |
| Температура разложения, °С  | 299   | >200   |
| Химический состав молекулы, масс.%  |   |  |
| С   | 44.4  | лиственная 43.1<br>льняная 43.4<br>МКЦ 43.3                          |
| Н   | 6.2   | лиственная 6.1<br>льняная 6.5<br>МКЦ 6,2                             |
| О   | 49.3  | лиственная 50.8<br>льняная 50.1<br>МКЦ 50.5                          |

\* различается в зависимости от природного происхождения целлюлозы; \*\* показатели различаются в литературных источниках; \*\*\* из расчета объема молекулы воды, равного 30 Å<sup>3</sup> [20]

– Целлюлоза является гидрофильной благодаря наличию реакционноспособных ОН-групп в каждом звене; целлюлозная цепь имеет пространственную линейную структуру и имеет тенденцию принимать вытянутую стержневую конформацию.

–  $\beta$ -циклодекстрин – циклический олигосахарид, который имеет дифильное строение – гидрофильную внешнюю поверхность молекул за счет первичных гидроксильных групп и гидрофобную внутреннюю полость – «ловушку».

Представленные данные показывают, что физико-химические свойства двух компонентов, используемых в данном исследовании, имеют как сходные параметры, так и различия. Сходство химического состава может служить препятствием при определении функционального состава, а различия в величине молекул и молекулярных масс – служить затруднением при их взаимодействии.

*Синтез гибридных композитов и водоудерживающая способность гибридных гидрогелей.* Детальное описание синтеза композитов не предусмотрено в данной работе. Анализ предварительных результатов синтеза композитов, полученных при различных методиках смешения целлюлозных образцов и  $\beta$ -ЦД, показал, что свойства получаемых композитов зависят, в основном, от следующих параметров: вида целлюлозы и методики совмещения исходных компонентов. Наилучшие результаты получены при совмещении компонентов полутвердофазным способом, т.е. при приготовлении раствора целлюлозы 1–3 масс.% концентрации в ДМАА/LiCl с последующим добавлением в раствор рассчитанного количества сухого порошка  $\beta$ -ЦД. В пределах одного метода такие параметры, как мольное соотношение и температура смешения раствора и порошка  $\beta$ -ЦД, играют существенную роль.

Поскольку при получении гибридных композитов к заранее приготовленному раствору целлюлозы в ДМАА/LiCl добавляли  $\beta$ -ЦД в виде порошка, растворимость  $\beta$ -ЦД в данном растворителе также играет важную роль. Как известно,  $\beta$ -ЦД ограниченно растворим в воде (табл. 1), растворимость его в ДМАА/LiCl

зависит от температуры растворения и концентрации соли (LiCl) в растворителе. В работе [12] было показано, что при увеличении температуры растворимость  $\beta$ -ЦД в ДМАА/LiCl уменьшалась. Так, при температуре 50 °С максимальная растворимость составляла 3.0 г·100 мл<sup>-1</sup>, при температуре 80 °С – 2.8 г·100 мл<sup>-1</sup>. Дополнительные эксперименты, проведенные нами для определения растворимости  $\beta$ -ЦД в растворяющей системе ДМАА/LiCl, показали, что  $\beta$ -ЦД растворяется при комнатной температуре до концентрации 5.0 масс.%. Растворимость исходного  $\beta$ -ЦД в растворе МКЦ в ДМАА/LiCl также является высокой. Мольное соотношение МКЦ/ $\beta$ -ЦД составляло 1 : 1. Температуру смешения раствора целлюлозы и порошка  $\beta$ -ЦД поддерживали в пределах 40–50 °С.

Полученные гибридные композиты представляют собой набухшие системы, которые в отличие от исходных компонентов содержат значительное количество связанной воды. Так, ВС гибридных композитов, полученных при совмещении  $\beta$ -ЦД и листовенной или льняной порошковых целлюлоз, составляла 62.9 и 55.5 г<sub>в</sub>·г<sub>с</sub><sup>-1</sup> соответственно. ВС композита МКЦ/ $\beta$ -ЦД несколько ниже (48.8 г<sub>в</sub>·г<sub>с</sub><sup>-1</sup>), что, вероятно, объясняется более высокой кристалличностью МКЦ. Таким образом, водоудерживающая способность гибридных композитов является высокой, что позволяет их считать гибридными гидрогелями с 3D-структурой.

*Изучение микроструктуры гибридных систем методом СЭМ.* Микроструктура поверхности гибридных систем была изучена методом СЭМ. Результаты исследования морфологии поверхности представлены для синтезированного образца композита МКЦ/ $\beta$ -ЦД, выбранного в качестве примера.

На рисунке 3 представлены изображения нижней и верхней поверхности сформованных в виде таблетки гидрогелей композитов. Нижняя поверхность композита образована плотно упакованными структурными элементами, ориентированными в одном направлении (рис. 3а). При больших увеличениях видно, что структурные элементы являются объемными (рис. 3б), а вся поверхность имеет выпуклости и впадины, (рис. 3в), в основном, однородные по размеру. Размеры выпуклых частей элементов находятся в пределах 3.4–16.2 мкм, а пространства (впадины), их условно разделяющие, в пределах 63–122 Å. При увеличении более 20000 видно, что структурные элементы образуют на поверхности непрерывную аморфную массу без выраженных линий раздела (рис. 3г). Таким образом, нижняя поверхность образована объемными, плотно упакованными и не разделенными на отдельные элементы агломератами.

Верхняя поверхность композита образована неориентированными рыхлыми разрушенными волокнами (рис. 4а и б). Структурные элементы являются объемными и набухшими и не имеют выраженной формы (рис. 4в), что особенно заметно при больших увеличениях (рис. 4г–ж). Поскольку эти элементы полидисперсны, их размеры не могут быть надежно оценены. Расположение элементов на поверхности хаотично, видны пустоты между элементами (рис. 4з) и остатки пористой структуры (рис. 4в), характерной для порошковых целлюлоз. Условная длина пустот между структурными элементами, состоящими из разрушенных волокон, находится в пределах 5.0–59.3 мкм. Таким образом, верхняя поверхность образована набухшими и рыхлыми элементами, сохраняющими в некоторых частях остатки фибриллярной структуры волокон.

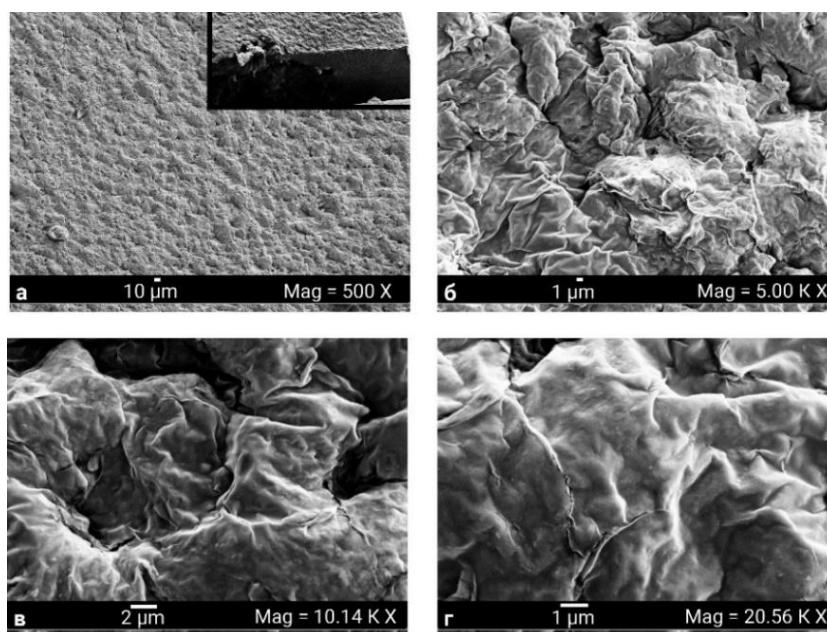


Рис. 3. Морфология поверхности нижней части композита при увеличениях 500<sup>×</sup> (а), 5000<sup>×</sup> (б), 10140<sup>×</sup> (в), и 20560<sup>×</sup> (г)

На рисунке 5 представлены микрофотографии, которые демонстрируют двухфазную структуру гибридных образцов. Отчетливо наблюдается граница раздела, которая показывает, что существующие две структурные фазы образуют неразделяемый агломерат (рис. 5а–в). Однако, в некоторых частях плотность агломерата нарушается (рис. 5г), и фазы отделяются друг от друга. Таким образом, полученные композиты представляют собой двухслойные материалы, при этом каждый из слоев имеет индивидуальную форму и морфологическую структуру. Оба слоя сосуществуют, в основном, в виде сплошного агломерата, образуя взаимопроникающую сетку. Однако, в некоторых частях структура агломерата нарушается. В этих случаях происходит разделение прочно связанных слоев.

*Исследование функционального состава гибридных композитов методом ИК-Фурье спектроскопии.* ИК-Фурье спектроскопия была использована для получения информации о химических изменениях исходных компонентов при образовании гибридных композитов и для характеристики химического состава композитов.

В публикации авторов [27] было показано, что при растворении целлюлозы в ДМАА/LiCl и последующей регенерации из раствора происходит трансформация исходной целлюлозы структурной модификации I в структурную модификацию регенерированной целлюлозы II. Таким образом, именно регенерированная целлюлоза участвует в образовании гибридного гидрогеля с молекулами  $\beta$ -ЦД.

Для анализа результатов ИК-Фурье спектроскопии использовали следующие спектры поглощения: исходного образца  $\beta$ -ЦД в виде порошка (рис. 6а), МКЦ, регенерированной из раствора 1%-ой концентрации в ДМАА/LiCl (РМКЦ) (рис. 6в), и гибридного композита РМКЦ/ $\beta$ -ЦД. Спектры двухфазного гибридного композита были получены для каждой из фаз композита (рис. 6д и ж). В таблице 2 представлены характеристические частоты и спектральное отнесение полос поглощения в ИК-Фурье спектрах образцов.

Сравнение обзорных ИК-Фурье спектров  $\beta$ -ЦД и РМКЦ (рис. 6а и в) показало, что несмотря на сходство химического состава обоих компонентов, спектральные характеристики заметно различаются. Наиболее интенсивные полосы поглощения в спектрах обоих биополимеров находятся в областях 800–1200 и 3000–3600  $\text{см}^{-1}$ . Отметим также, что спектральные характеристики гибридных композитов показали отсутствие в них следов растворителя ДМАА/LiCl.

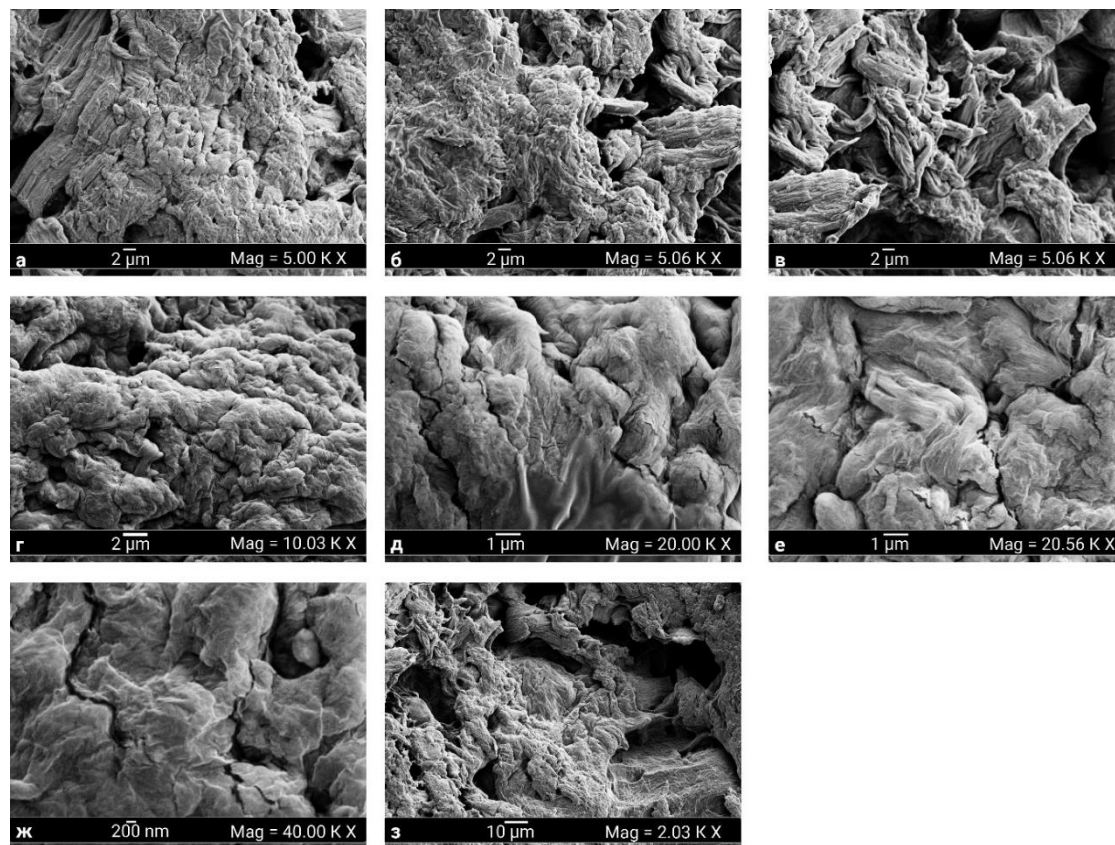


Рис. 4. Морфология поверхности верхней части композита при увеличениях 5000 $\times$  (а, б, в), 10000 $\times$  (г), 20000 $\times$  (д, е) и 40000 $\times$  (ж), полости при увеличении 2000 $\times$  (з).



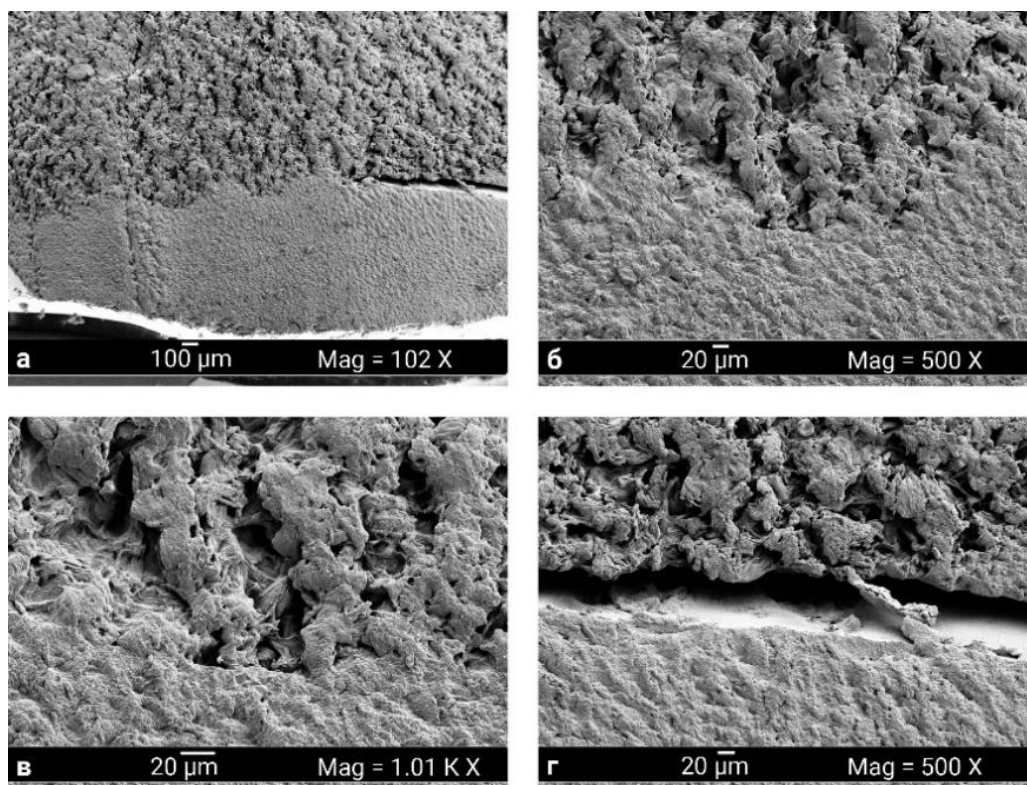


Рис. 5. Верхняя поверхность композита при увеличении 100 X (а), граница раздела фаз, увеличение 500' (б) и 1000' (в), полость при увеличении 500' (г)

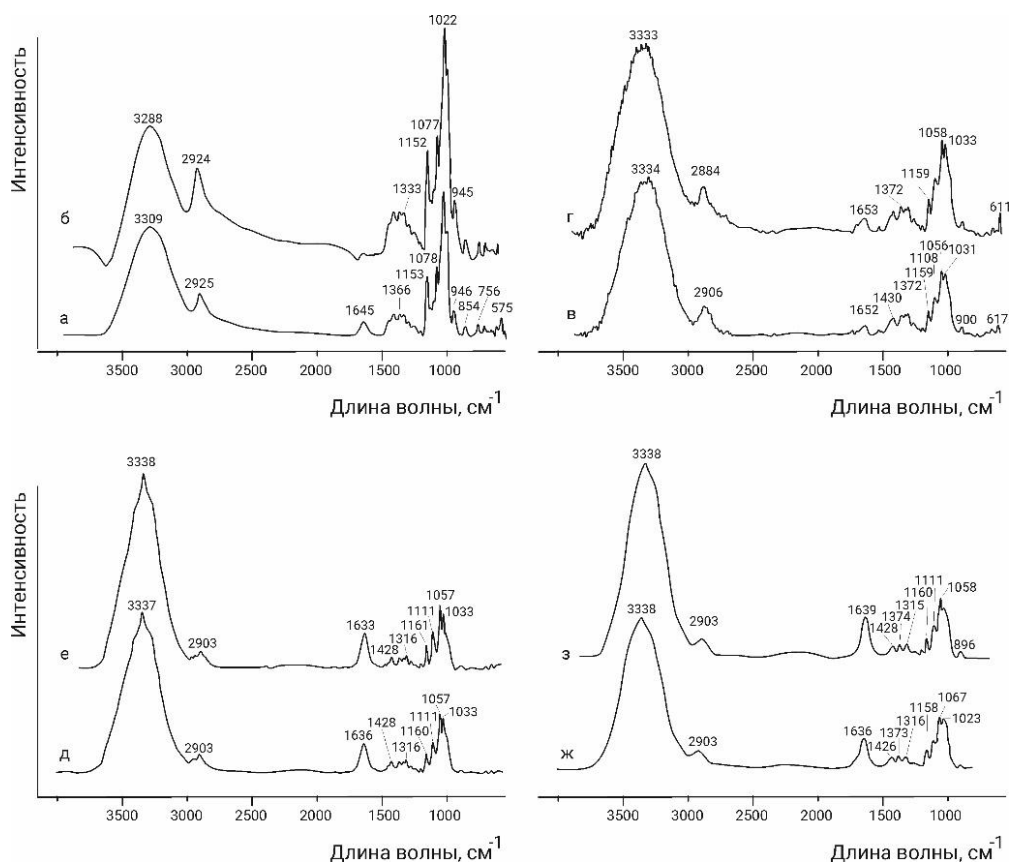


Рис. 6. ИК-Фурье спектры β-ЦД (а), РМКЦ (в) и тех же образцов после вычитания H<sub>2</sub>O (б, г соответственно), верхняя (д) и нижняя (ж) часть двухфазного композита РМКЦ/β-ЦД и соответствующие спектры после вычитания циклодекстрина (е, з). На рисунке приведены округленные значения полос поглощения

Таблица 2. Соотношение интенсивностей (СО) основных полос поглощения в спектральных областях 3000–3600/800–1200  $\text{см}^{-1}$ 

| Спектры образцов  | СО   |
|---|------|
| $\beta$ -ЦД исходный  | 0.78 |
| $\beta$ -ЦД после вычитания спектра $\text{H}_2\text{O}$    | 0.69 |
| РМКЦ  | 2.60 |
| РМКЦ после вычитания спектра $\text{H}_2\text{O}$           | 1.90 |
| Композит, верхняя фаза                                      | 2.72 |
| Композит, верхняя фаза, после вычитания спектра $\beta$ -ЦД | 2.90 |
| Композит, нижняя фаза                                       | 2.91 |
| Композит, нижняя фаза, после вычитания спектра $\beta$ -ЦД  | 3.20 |

В ИК-Фурье спектре  $\beta$ -ЦД в спектральной области 800–1200  $\text{см}^{-1}$  группа полос поглощения с максимумом 1022.4  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям С-Н, С-О групп. Полоса поглощения 1152.9  $\text{см}^{-1}$  указывает на присутствие обертонов валентных колебаний С-Н групп, а также колебаний С-О-С [33]. Полоса поглощения в области 1644.8  $\text{см}^{-1}$  относится к Н-О-Н деформационным колебаниям воды, присутствующей в  $\beta$ -ЦД. Полоса с максимумом 2924.9  $\text{см}^{-1}$  относится к асимметричным валентным колебаниям СН групп. Как было показано в ряде работ, спектральная область 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  в спектрах  $\beta$ -ЦД не является информативной, т.к. не наблюдались изменения при образовании ряда соединений включения [34]. В области 3000–3600  $\text{см}^{-1}$  широкая полоса поглощения, с основным максимумом 3308.7  $\text{см}^{-1}$ , являющаяся суперпозицией ряда характеристических полос, относящихся к колебаниям первичных, вторичных ОН групп и Н-О-Н.

В ИК-Фурье спектре РМКЦ в области 800–1200  $\text{см}^{-1}$  находятся полосы поглощения, относящиеся к асимметричным деформационным колебаниям  $\text{C}_1\text{-H}$  в  $\beta$ -гликозидных связях; валентным С-О в первичных и вторичных ОН группах; асимметричным валентным колебаниям групп С-О-С колец и асимметричным валентным колебаниям групп С-С в целлюлозе (табл. 2). Полоса поглощения в области 1651.8  $\text{см}^{-1}$  относится к Н-О-Н деформационным колебаниям воды, присутствующей во всех целлюлозосодержащих образцах. Полоса поглощения с максимумом в области 2906.5  $\text{см}^{-1}$  относится к межмолекулярным асимметричным валентным колебаниям СН,  $\text{CH}_2$  и ОН групп. В области 3000–3600  $\text{см}^{-1}$ , как и в случае  $\beta$ -ЦД, широкая полоса поглощения, с основным максимумом 3334.5  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к меж- и внутримолекулярным валентным колебаниям ОН групп, связанных водородными связями.

Обращает на себя внимание тот факт, что соотношение интенсивностей основных (наиболее интенсивных) полос поглощения в спектрах  $\beta$ -ЦД и РМКЦ различно (табл. 2). Так, в спектре  $\beta$ -ЦД соотношение интенсивностей полос поглощения 3308.7/1022.4  $\text{см}^{-1}$  составляет 0.78, а в спектре РМКЦ соотношение 3334.5/1031.2  $\text{см}^{-1}$  равно 2.6. Поскольку область 800–1200  $\text{см}^{-1}$  характеризует, в основном, спектральное поглощение групп, составляющих ангидроглюкозные кольца, в то время, как область 3000–3600  $\text{см}^{-1}$  – колебания первичных, вторичных ОН групп и Н-О-Н, это свидетельствует о том, что относительное количество водородных связей, связывающих ОН группы, существенно выше в случае регенерированной целлюлозы.

Новые результаты были получены при исследовании влияния присутствия воды, содержащейся в исходных образцах  $\beta$ -ЦД и РМКЦ, на спектры образцов. Для этой цели применили метод компьютерного вычитания спектров, который расширяет возможности дифференциальной спектроскопии. На рисунке бб и г представлены спектры образцов  $\beta$ -ЦД и РМКЦ после вычитания спектра поглощения воды. Сравнение ИК-спектров исходных образцов и спектров вычитания показало, что в спектре РМКЦ после вычитания поглощения воды не происходит существенного сдвига значений частот ни в одной из спектральных областей (табл. 2). Следует отметить, что в спектре РМКЦ после вычитания поглощения воды соотношение интенсивностей основных полос поглощения в двух исследованных областях заметно уменьшается и составляет 1.9, что существенно меньше (на 26%), чем в исходном образце (2.6) (табл. 2). Это свидетельствует о том, что, во-первых, РМКЦ содержит не только прочно связанную воду, интегрированную в структуру образца, но и достаточно лабильную систему Н-связей.

Сравнение спектров исходного  $\beta$ -ЦД и после вычитания спектра поглощения воды показало изменения значений частот в обоих исследованных областях спектров. Так, полоса поглощения адсорбированной воды присутствующая в спектре  $\beta$ -ЦД (1644.8  $\text{см}^{-1}$ ), практически отсутствует в спектре после вычитания поглощения воды. Кроме того, полоса поглощения ОН групп, связанных водородными связями, в области 3000–

3600  $\text{cm}^{-1}$  становится более асимметричной после вычитания спектра поглощения воды, а ее максимум в области 3308.7  $\text{cm}^{-1}$  в спектре  $\beta$ -ЦД сдвигается до 3287.9  $\text{cm}^{-1}$ . Это изменение показывает перераспределение интенсивности полос поглощения ОН групп, относящихся к межмолекулярным водородным связям [35].

При сравнении спектров  $\beta$ -ЦД до и после вычитания поглощения воды наблюдается аналогичное РМКЦ уменьшение соотношения интенсивностей наиболее интенсивных полос поглощения, однако оно происходит в меньшей степени (11.5%), чем в случае РМКЦ (табл. 2).

Обзорные спектры двух фаз гибридного композита (рис. б, д и ж) имеют сходство как со спектром исходного  $\beta$ -ЦД, так и с РМКЦ (табл. 2). В спектре верхней фазы композита (рис. бд) положение наиболее интенсивной полосы поглощения 1057.4  $\text{cm}^{-1}$  (спектральная область 800–1200  $\text{cm}^{-1}$ ) очень близко к положению полосы поглощения в спектре РМКЦ (1056.2  $\text{cm}^{-1}$ ). В спектре нижней фазы композита (рис. бж) положение полосы поглощения 1067.9  $\text{cm}^{-1}$  не совпадает как с положением полосы поглощения в спектре  $\beta$ -ЦД (1077.9  $\text{cm}^{-1}$ ), так и с положением полосы поглощения в спектре РМКЦ. В спектральной области 3000–3600  $\text{cm}^{-1}$  наиболее интенсивная полоса поглощения в спектре верхней (3337.0  $\text{cm}^{-1}$ ) и нижней (3337.6  $\text{cm}^{-1}$ ) сторон композита близки, и их положение также близко к положению наиболее интенсивной полосы 3334.5  $\text{cm}^{-1}$  в спектре РМКЦ. При этом соотношение интенсивностей полос поглощения в этих областях для обеих фаз композита кардинально меняется по сравнению с положением в спектрах исходных компонентов: оно составляет 2.72 (верхняя фаза) и 2.91 (нижняя фаза) (табл. 2). Эти значения более, чем в 3 раза превышают соответствующее значение в спектре  $\beta$ -ЦД. Таким образом, можно заключить, что в процессе синтеза композита обе фазы композита обогащены водородными связями. Это заключение косвенно подтверждает получение композита комплексного типа в результате взаимодействия  $\beta$ -ЦД и РМКЦ. Кроме того, в спектрах обеих фаз интенсивность полосы поглощения связанной воды в области 1633–1639  $\text{cm}^{-1}$  существенно выше, чем в спектрах РМКЦ и  $\beta$ -ЦД.

Для того, чтобы установить, изменяются ли характеристики указанных спектров по сравнению со спектром исходного  $\beta$ -ЦД, также применили способ компьютерного вычитания, при этом из спектров образцов вычитали спектр поглощения исходного  $\beta$ -ЦД (рис. бе и з). Анализ спектров вычитания показал, что не наблюдается существенных изменений по сравнению со спектрами обеих фаз. Это подтверждает высказанное выше предположение, что взаимодействие  $\beta$ -ЦД и РМКЦ происходит в ограниченной степени и осуществляется в основном на поверхности РМКЦ.

Существенным результатом исследования с помощью ИК-Фурье спектроскопии является тот факт, что в процессе синтеза гибридного композита обе фазы композита обогащены водородными связями. Это, в принципе, должно способствовать образованию дополнительных водородных связей между молекулами РМКЦ и  $\beta$ -ЦД. Представленные выше результаты позволяют заключить, что взаимодействие между РМКЦ и  $\beta$ -ЦД происходит за счет образования Н-связей между поверхностными ОН группами РМКЦ и ОН группами  $\beta$ -ЦД.

Таким образом, гибридные композиты гидрогелей целлюлозы с молекулами биологически активного природного циклического олигосахарида  $\beta$ -циклодекстрина синтезированы путем совмещения компонентов в растворе МКЦ в растворителе ДМАА/LiCl с последующей со-регенерацией гибридных гидрогелей из раствора. Стабильные гибридные гидрогели целлюлоза-ЦД впервые синтезированы в атмосферных условиях и без применения кросс-агентов и/или других компонентов, способствующих гелеобразованию.

Растворимость ЦД в составе гибридного гидрогеля возрастает, он со своей стороны защищает молекулу целлюлозы от стерических перегруппировок, что может послужить позитивным фактором для использования гидрогелей в медицине при таргетной доставке лекарственных веществ в организм.

Результаты позволяют прогнозировать использование целлюлозосодержащих материалов, в том числе отходов, в создании новых гибридных композитов.

## Выводы

1. Впервые получены двухфазные гибридные гидрогели регенерированных порошковых целлюлоз и  $\beta$ -циклодекстрина.

2. Двухфазные гидрогели являются стабильными в водной среде 3D-структурами и обладают высокой водоудерживающей способностью (BC гидрогелей МКЦ/ $\beta$ -ЦД 48.8  $\text{г}_в \cdot \text{г}_с^{-1}$ , лиственной ПЦ/ $\beta$ -ЦД 62.9  $\text{г}_в \cdot \text{г}_с^{-1}$ , льняной ПЦ/ $\beta$ -ЦД - 55.5  $\text{г}_в \cdot \text{г}_с^{-1}$ ).

3. По результатам ИК-Фурье спектроскопии показано, что в процессе синтеза гибридных композитов обе фазы композита обогащены водородными связями. Взаимодействие между РМКЦ и  $\beta$ -ЦД происходит за счет образования Н-связей между ОН группами последнего и поверхностными ОН группами РМКЦ.

4. Результаты СЭМ показали, что гибридные гидрогели представляют собой двухслойные материалы. Оба слоя взаимодействуют на границе раздела фаз и сосуществуют, в основном, в виде монолитного агломерата, образуя взаимопроникающую сетку. Однако каждый из слоев имеет индивидуальную форму и морфологическую структуру.

### Список литературы

1. Котельникова Н.Е. Адсорбционно-химическая модификация целлюлозы биологически активными веществами: дис... докт. хим. наук. СПб, 2001. 303 с.
2. Cellulose composites: processing and characterization / ed. P.K. Rakesh, J.P. Davim. Berlin; Boston, 2023. 181 p. DOI: 10.1515/9783110768787.
3. Cellulose and cellulose composites: modification, characterization and applications / ed. M.I.H. Mondal. New York, 2015. 579 p.
4. Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., Sain M. Cellulosic nanocomposites: A review // *BioResources*. 2008. Vol. 3. Pp. 929–980. DOI: 10.15376/biores.3.3.929-980.
5. Freire C.S., Silvestre A.J., Gandini A., Neto C.P. New materials from cellulose fibers. A contribution to the implementation of the integrated biorefinery concept // *O PAPEL*. 2011. Vol. 72. Pp. 91–96.
6. Wicklein B., Salazar-Alvarez G. Functional hybrids based on biogenic nanofibrils and inorganic nanomaterials // *Journal of materials chemistry A*. 2013. Vol. 1. Pp. 5469–5478. DOI: 10.1039/c3ta01690k.
7. Duan J., Zhang X., Jiang J., Han C., Yang J. et al. The synthesis of a novel cellulose physical gel // *Journal of nano-materials*. 2014. Pp. 1–7. DOI: 10.1155/2014/312696.
8. Капустин М.А., Чубарова А.С., Головач Т.Н., Цыганков В.Г., Бондарчук А.М., Курченко В.П. Методы получения наноконплексов биологически активных веществ с циклическими олигосахаридами, анализ их физикохимических свойств и использование в пищевом производстве. Обзор // *Труды БГУ*. 2016. №11. С. 73–100.
9. Dodziuk H. Cyclodextrins and their complexes: chemistry, analytical methods, applications. Weinheim, 2006.
10. Новосёлова Н.В. Особенности поведения  $\beta$ -циклодекстринов в водных растворах и их взаимодействие с витаминами и поверхностно-активными веществами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2005. 155 с.
11. Кедик С.А., Панов А.В., Тюкова В.С., Золотарева М.С. Циклодекстрины и их применение в фармацевтической промышленности (Обзор) // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2016. №3. С. 68–75.
12. Yu Y., Li J., Sun Y., Liang Q., Peng X. et al. Solubility of  $\beta$ -cyclodextrin in different mixed solvents // *Petroleum Science*. 2008. Vol. 5. Pp. 263–268. DOI: 10.1007/s12182-008-0044-y.
13. Шипилов Д.А. Новые производные  $\beta$ -циклодекстрина как потенциальные носители лекарственных средств. Особенности синтеза и фармакологического действия: дисс. ... канд. хим. наук. Москва, 2018.
14. Uekama K., Hirayama F., Irie T. Cyclodextrin drug carrier systems // *Chem. Rev.* 1998. Vol. 98. Pp. 2045–2076. DOI: 10.1021/cr970025p.
15. Oliveira V. da S., Silva C.C., de Freitas Oliveira J.W., da Silva M. de S., Ferreira P.G. et al. The Evaluation of in vitro antichagasic and anti-SARS-CoV-2 potential of inclusion complexes of  $\beta$ - and methyl- $\beta$ -cyclodextrin with naphthoquinone // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2023. Vol. 81. 104229. DOI: 10.1016/j.jddst.2023.104229.
16. Naeem A., Yu C., Zang Z., Zhu W., Deng X., Guan Y. Synthesis and evaluation of rutin-hydroxypropyl  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes embedded in xanthan gum-based (HPMC-g-AMPS) hydrogels for oral controlled drug delivery // *Antioxidants*. 2023. Vol. 12. 552. DOI: 10.3390/antiox12030552.
17. Zhang F., Wu W., Sharma S., Tong G., Deng Y. Synthesis of cyclodextrin-functionalized cellulose nanofibril aerogel as a highly effective adsorbent for phenol pollutant removal // *BioResources*. 2015. Vol. 10. Pp. 7555–7568. DOI: 10.15376/biores.10.4.7555-7568.
18. Crini G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer // *Dyes and Pigments*. 2008. Vol. 77. Pp. 415–426. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.07.001.
19. Ghemati D., Aliouche D. Synthesis and characterization of porous materials containing modified cellulose by  $\beta$ -cyclodextrin for the application in processing industrial liquid waste // *MSF*. 2009. Vol. 609. Pp. 287–291. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.609.287.
20. Cova T.F., Murtinho D., Pais A.A.C.C., Valente A.J.M. Combining cellulose and cyclodextrins: fascinating designs for materials and pharmaceuticals // *Frontiers in Chemistry*. 2018. Vol. 6. DOI: 10.3389/fchem.2018.00271.
21. Desmet G. Functionalization of cotton-cellulose via high energy irradiation initiated grafting and cyclodextrin immobilization: master's thesis. Budapest, Hungary, 2010.
22. Jia H., Schmitz D., Ott A., Pich A., Lu Y. Cyclodextrin modified microgels as “nanoreactor” for the generation of Au nanoparticles with enhanced catalytic activity // *Journal of materials chemistry A*. 2015. Vol. 3. Pp. 6187–6195. DOI: 10.1039/c5ta00197h.

23. Medronho B., Duarte H., Alves L., Antunes F.E., Romano A., Valente A.J.M. The role of cyclodextrin-tetrabutylammonium complexation on the cellulose dissolution // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 140. Pp. 136–143. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.026.
24. Del Valle L.J., Díaz A., Puiggali J. Hydrogels for biomedical applications: cellulose, chitosan, and protein/peptide derivatives // *Gels*. 2017. Vol. 3. 27. DOI: 10.3390/gels3030027.
25. Gurarslan A., Jojode A., Shen J., Narayanan G., Antony G.J. et al. Reorganizing polymer chains with cyclodextrins // *Polymers*. 2017. Vol. 9. 673. DOI: 10.3390/polym9120673.
26. Zhang L., Zhou J., Zhang L. Structure and properties of  $\beta$ -cyclodextrin/cellulose hydrogels prepared in NaOH/urea aqueous solution // *Carbohydrate Polymers*. 2013. Vol. 94. Pp. 386–393. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.12.077.
27. Котельникова Н.Е., Михайлиди А.М., Мартакова Ю.В. Получение целлюлозных гидрогелей при самоорганизации из растворов в ДМАА/LiCl и их свойства // *Высокомолекулярные соединения (серия А)*. 2017. Т. 59. С. 76–87. DOI: 10.7868/s2308112017010084.
28. Щербаква Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрористаллической целлюлозы различного природного происхождения. Надмолекулярная структура и химический состав порошковых образцов // *Химия растительного сырья*. 2012. №2. С. 5–14.
29. Mikhailidi A., Kotelnikova N., Riabov S., Saprikina N., Vlasova E. Preparation and properties of  $\beta$ -cyclodextrin/powder cellulose gel-like hybrid materials // *Сборник мат. VI Междунар. конф. «Физикохимия растительных полимеров»*. Архангельск, 2015. С. 238–241.
30. Fengel D., Wegener G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin; New York, 2011. 626 p.
31. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д., Силина Е.В. Современные представления о строении целлюлоз (Обзор) // *Химия растительного сырья*. 2001. №1. С. 5–36.
32. Chatjigakis A.K., Donze C., Coleman A.W., Cardot P. Solubility behavior of  $\beta$ -cyclodextrin in water/cosolvent mixtures // *Anal. Chem*. 1992. Vol. 64. Pp. 1632–1634. DOI: 10.1021/ac00038a022.
33. Rachmawati H., Edityaningrum C.A., Mauludin R. Molecular inclusion complex of curcumin- $\beta$ -cyclodextrin nanoparticle to enhance curcumin skin permeability from hydrophilic matrix gel // *AAPS PharmSciTech*. 2013. Vol. 14. Pp. 1303–1312. DOI: 10.1208/s12249-013-0023-5.
34. Bratu I., Hernanz A., Gavira J.M., Bora G. FT-IR spectroscopy of inclusion complex of  $\beta$ -cyclodextrin with fenbufen and ibuprofen // *Romanian journal of physics*. 2005. Vol. 50. Pp. 1063–1069.
35. Fengel D. Characterization of cellulose by deconvoluting the OH valency range in FTIR Spectra // *Holzforchung*. 1992. Vol. 46. Pp. 283–288. DOI: 10.1515/hfsg.1992.46.4.283.

*Поступила в редакцию 5 апреля 2023 г.*

*После переработки 2 мая 2023 г.*

*Принята к публикации 4 мая 2023 г.*

**Для цитирования:** Котельникова Н.Е., Власова Е.Н., Сапрыкина Н.Н., Михайлиди А.М. *In situ* синтез и исследование двухфазных гибридных гидрогелей  $\beta$ -циклодекстрин/целлюлоза методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-Фурье спектроскопии // *Химия растительного сырья*. 2023. №4. С. 53–67. DOI: 10.14258/jcrpm.20230412820.

Kotel'nikova N.E.<sup>1\*</sup>, Vlasova E.N.<sup>1</sup>, Saprikina N.N.<sup>1</sup>, Mikhailidi A.M.<sup>2</sup> *IN SITU* SYNTHESIS AND STUDY OF TWO-PHASE HYBRID HYDROGELS OF  $\beta$ -CYCLODEXTRIN/CELLULOSE BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND FTIR SPECTROSCOPY

<sup>1</sup> Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bolshoy pr., 31, St. Petersburg, 199004 (Russia), e-mail: nkotel@mail.ru

<sup>2</sup> St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. B. Morskaya, 18, St. Petersburg, 191186 (Russia)

Two-phase hybrid hydrogels from powder cellulose (PC) and/or microcrystalline cellulose (MCC) and biologically active natural cyclic oligosaccharide  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) were obtained by combining them in the solvent N,N-dimethylacetamide/LiCl and regenerating the hydrogels from the solutions. Cellulose-cyclodextrin hybrid hydrogels were synthesized for the first time without use of cross-agents and/or other gel-promoting components, and without precipitants and anti-solvents under atmospheric conditions. The properties of the composites depended on the type of pristine cellulose and the method of combining the components. Optimally, composite hydrogels were obtained by combining a 1–3 wt.% solution of PC in DMAA/LiCl followed by the addition of  $\beta$ -CD powder to the solution. The water-retention capacity of MCC/ $\beta$ -CD hydrogel was 48.8 g g<sup>-1</sup>, that of deciduous and flax PC/ $\beta$ -CD hydrogels 62.9 and 55.5 g g<sup>-1</sup> respectively. The morphology of the hybrid gels was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the functional content was determined by Fourier transform IR spectroscopy. It was shown that the hydrogels seem to be two-phase interpenetrating systems that interact at the interface. Both phases coexist as a monolithic agglomerate stabilized additionally by hydrogen bonds. Each phase has an individual shape and morphological structure. The results allow the use of cellulose-containing materials, including waste materials, in the elaboration of new hybrid materials to be predicted.

**Keywords:**  $\beta$ -cyclodextrin, microcrystalline cellulose, hybrid hydrogels, two-phase systems, FT-IR spectroscopy, SEM.

### References

1. Kotel'nikova N.Ye. *Adsorbtsionno-khimicheskaya modifikatsiya tsellyulozy biologicheskimi veshchestvami: dis... dokt. khim. nauk.* [Adsorption-chemical modification of cellulose with biologically active substances: dis... doc. chem. Sci.]. St. Petersburg, 2001, 303 p. (in Russ.).
2. *Cellulose composites: processing and characterization*, ed. P.K. Rakesh, J.P. Davim. Berlin; Boston, 2023, 181 p. DOI: 10.1515/9783110768787.
3. *Cellulose and cellulose composites: modification, characterization and applications*, ed. M.I.H. Mondal. New York, 2015, 579 p.
4. Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., Sain M. *BioResources*, 2008, vol. 3, pp. 929–980. DOI: 10.15376/biores.3.3.929-980.
5. Freire C.S., Silvestre A.J., Gandini A., Neto C.P. *O PAPEL*, 2011, vol. 72, pp. 91–96.
6. Wicklein B., Salazar-Alvarez G. *Journal of materials chemistry A*, 2013, vol. 1, pp. 5469–5478. DOI: 10.1039/c3ta01690k.
7. Duan J., Zhang X., Jiang J., Han C., Yang J. et al. *Journal of nanomaterials*, 2014, pp. 1–7. DOI: 10.1155/2014/312696.
8. Kapustin M.A., Chubarova A.S., Golovach T.N., Tsygankov V.G., Bondarchuk A.M., Kurchenko V.P. *Trudy BGU*, 2016, no. 11, pp. 73–100. (in Russ.).
9. Dodziuk H. *Cyclodextrins and their complexes: chemistry, analytical methods, applications*. Weinheim, 2006.
10. Novosolova N.V. *Osobennosti povedeniya  $\beta$ -tsiklodekstrinov v vodnykh rastvorakh i ikh vzaimodeystviye s vi-taminami i poverkhnostno-aktivnymi veshchestvami: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.* [Features of the behavior of  $\beta$ -cyclodextrins in aqueous solutions and their interaction with vitamins and surfactants: abstract of thesis. dis. ...cand. chem. Sci.]. Moscow, 2005, 155 p. (in Russ.).
11. Kedik S.A., Panov A.V., Tyukova V.S., Zolotareva M.S. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv*, 2016, no. 3, pp. 68–75. (in Russ.).
12. Yu Y., Li J., Sun Y., Liang Q., Peng X. et al. *Petroleum Science*, 2008, vol. 5, pp. 263–268. DOI: 10.1007/s12182-008-0044-y.
13. Shipilov D.A. *Novyye proizvodnyye  $\beta$ -tsiklodekstrina kak potentsial'nyye nositeli lekarstvennykh sredstv. Osobennosti sinteza i farmakologicheskogo deystviya: diss. ... kand. khim. nauk.* [New  $\beta$ -cyclodextrin derivatives as potential drug carriers. Features of synthesis and pharmacological action: dissertation. ...cand. chem. Sci.]. Moscow, 2018. (in Russ.).
14. Uekama K., Hirayama F., Irie T. *Chem. Rev.*, 1998, vol. 98, pp. 2045–2076. DOI: 10.1021/cr970025p.
15. Oliveira V. da S., Silva C.C., de Freitas Oliveira J.W., da Silva M. de S., Ferreira P.G. et al. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2023, vol. 81, 104229. DOI: 10.1016/j.jddst.2023.104229.
16. Naeem A., Yu C., Zang Z., Zhu W., Deng X., Guan Y. *Antioxidants*, 2023, vol. 12, 552. DOI: 10.3390/antiox12030552.
17. Zhang F., Wu W., Sharma S., Tong G., Deng Y. *BioResources*, 2015, vol. 10, pp. 7555–7568. DOI: 10.15376/biores.10.4.7555-7568.
18. Crini G. *Dyes and Pigments*, 2008, vol. 77, pp. 415–426. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.07.001.
19. Ghemati D., Aliouche D. *MSF*, 2009, vol. 609, pp. 287–291. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.609.287.
20. Cova T.F., Murtinho D., Pais A.A.C.C., Valente A.J.M. *Frontiers in Chemistry*, 2018, vol. 6. DOI: 10.3389/fchem.2018.00271.
21. Desmet G. *Functionalization of cotton-cellulose via high energy irradiation initiated grafting and cyclodextrin immobilization: master's thesis*. Budapest, Hungary, 2010.

\* Corresponding author.

22. Jia H., Schmitz D., Ott A., Pich A., Lu Y. *Journal of materials chemistry A*, 2015, vol. 3, pp. 6187–6195. DOI: 10.1039/c5ta00197h.
23. Medronho B., Duarte H., Alves L., Antunes F.E., Romano A., Valente A.J.M. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 140, pp. 136–143. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.026.
24. Del Valle L.J., Díaz A., Puiggali J. *Gels*, 2017, vol. 3, 27. DOI: 10.3390/gels3030027.
25. Gurarlan A., Jojode A., Shen J., Narayanan G., Antony G.J. et al. *Polymers*, 2017, vol. 9, 673. DOI: 10.3390/polym9120673.
26. Zhang L., Zhou J., Zhang L. *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 94, pp. 386–393. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.12.077.
27. Kotelnikova N.Ye., Mikhailidi A.M., Martakova Yu.V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya (seriya A)*, 2017, vol. 59, pp. 76–87. DOI: 10.7868/s2308112017010084. (in Russ.).
28. Shcherbakova T.P., Kotelnikova N.Ye., Bykhovtsova Yu.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 2, pp. 5–14. (in Russ.).
29. Mikhailidi A., Kotelnikova N., Riabov S., Saprikina N., Vlasova E. *Sbornik mat. VI Mezhdunar. konf. «Fizikokhimiya rastitel'nykh polimerov»*. [Collection of mats. VI Int. conf. "Physicochemistry of plant polymers"]. Arkhangel'sk, 2015, pp. 238–241.
30. Fengel D., Wegener G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin; New York, 2011, 626 p.
31. Aleshina L.A., Glazkova S.V., Lugovskaya L.A., Podoynikova M.V., Fofanov A.D., Silina Ye.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2001, no. 1, pp. 5–36. (in Russ.).
32. Chatjigakis A.K., Donze C., Coleman A.W., Cardot P. *Anal. Chem.*, 1992, vol. 64, pp. 1632–1634. DOI: 10.1021/ac00038a022.
33. Rachmawati H., Edityaningrum C.A., Mauludin R. *AAPS PharmSciTech*, 2013, vol. 14, pp. 1303–1312. DOI: 10.1208/s12249-013-0023-5.
34. Bratu I., Hernanz A., Gavira J.M., Bora G. *Romanian journal of physics*, 2005, vol. 50, pp. 1063–1069.
35. Fengel D. *Holzforschung*, 1992, vol. 46, pp. 283–288. DOI: 10.1515/hfsg.1992.46.4.283.

Received April 5, 2023

Revised May 2, 2023

Accepted May 4, 2023

**For citing:** Kotelnikova N.E., Vlasova E.N., Saprikina N.N., Mikhailidi A.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 53–67. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230412820.

