

УДК 677.014.82

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО СЫРЬЯ

N.E. Котельникова

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

В данной статье подводится итог планомерной работы, проводимой в Институте высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), по исследованию гидрогелей, выделенных из целлюлозосодержащего сырья растительного и промышленного происхождения с помощью каскадного синтеза. Обсуждаются методы получения гидрогелей и их физико-химические и механические свойства. Проведено сравнение свойств гидрогелей, выделенных из растительного сырья и бумажных отходов, и оценены перспективы их использования

Ключевые слова: гидрогели; целлюлоза; каскадный синтез; физико-химические и механические свойства

CELLULOSE-BASED HYDROGELS FROM RENEWABLE AND INDUSTRIAL RAW MATERIALS

N.E. Kotelnikova

Institute of Macromolecular Compounds, RAS, St. Petersburg, Russia

This article summarises the systematic work carried out at the Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences (IMC RAS) to study hydrogels isolated from cellulose-containing raw materials of plant and industrial origin by means of cascade synthesis. The methods of obtaining hydrogels and their physicochemical and mechanical properties were discussed. The properties of hydrogels isolated from plant raw materials and paper wastes were compared and the prospects of their use were evaluated

Keywords: hydrogels; cellulose; cascade synthesis; physicochemical and mechanical properties

Биомедицинское направление применения целлюлозных материалов, обладающих перспективными функциональными свойствами, к числу которых относятся гидрогели на основе целлюлозы и ее производных, активно развивается. Регенерированные в виде гидрогелей образцы на основе целлюлозы, как правило, биодеградируемые, нетоксичны, биологически совместимы с организмом человека. Они могут быть использованы в медицине и фармакологии, в том числе, для получения новых фармацевтических препаратов с таргетной доставкой в организм человека. Области применения гидрогелей не ограничиваются медициной и фармацевтикой, они применимы также при защите окружающей среды и в качестве эффективных компонентов гибридных композиционных материалов. Наиболее прогрессивные области применения представлены на рис. 1 [1].

Гидрогели на основе целлюлозы получают путем физического сшивания молекул природной целлюлозы или путем химического/физического сшивания производных целлюлозы в одной или нескольких технологических операциях [2]. Они являются трехмерными (3D структура) материалами, обладающими способностью к супернабуханию и имеют высокую механическую и пространственную стабильность в набухшем состоянии [2], которая поддерживается образовавшейся системой физических (физическое гелирование) или химических (химическое гелирование) сшивок.

В Институте высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия) проведены детальные исследования, отраженные в многочисленных публикациях, прямого

растворении целлюлозных образцов в растворяющих системах и формования гидрогелей при регенерации из растворов с помощью методов drop-let, осаждения, кастинга и других [3, 4].

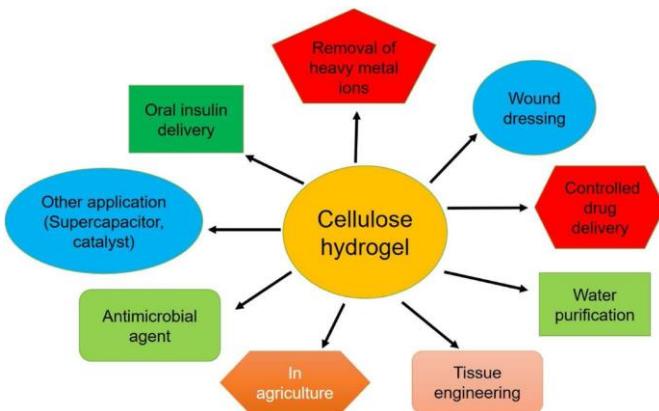


Рис. 1. Основные области применения гидрогелей целлюлозы [1]

В качестве источников для получения гидрогелей используют, в основном, возобновляемые лигноцеллюлозные материалы растительного происхождения. В ИВС РАН мы впервые использовали в качестве исходных материалов отходы бумажного производства в виде макулатуры бумаги и картона. Цель данной работы – провести сравнение физико-химических свойств гидрогелей, полученных из растительного сырья и бумажных отходов.

Экспериментальная часть

Получение гидрогелей

Получение гидрогелей целлюлозы имеет особенности по сравнению с получением гидрогелей других полимеров, поскольку природная целлюлоза имеет низкую растворимость в большинстве растворителей ввиду стабильной системы водородных связей между гидроксильными группами в целлюлозных цепях и сил Ван-дер-Ваальса. Поэтому большинство гидрогелей целлюлозы были получены при использовании производных целлюлозы после их сшивания различными кросс-агентами. В наших исследованиях использованы немодифицированные целлюлозные образцы из целлюлозосодержащего растительного сырья, что позволило существенно сократить экономическую составляющую (затраты на энергию и реагенты) получения гидрогелей. Альтернативные источники, такие как отходы бумагоделательного производства, которые также являются целлюлозосодержащим сырьем, в последние годы находят применение для получения порошковых целлюлоз, например, нанофибрillярной, нанокристаллической и микрокристаллической целлюлоз [5]. В ИВС РАН впервые использовали эти отходы для получения гидрогелей целлюлозы, что также является экономически выгодным, поскольку способствует решению проблем утилизации бумажных отходов и важным с точки зрения охраны окружающей среды.

Нами впервые была разработана методология *каскадного синтеза* гидрогелей на основе одного исходного продукта, который последовательно используется в нескольких циклах [6]. Приготовление гелей представляет собой многостадийный циклический процесс, при этом, ввиду различия свойств порошковых целлюлоз, из которых синтезированы гидрогели, каждая стадия требует соответствующей методики. В нашем случае *каскадный синтез* состоит из 3 основных циклов: «растворение – регенерация - самоорганизация».

Растворение порошковых целлюлоз (ПЦ) в растворяющей системе DMAA/LiCl

В качестве исходных продуктов применяли порошковые растительные целлюлозы (ПЦ) природного происхождения. В качестве прекурсоров ПЦ использовали отходы коротковолокнистого льна, сульфитную лиственную лигноцеллюлозу, сульфатную хвойную лигноцеллюлозу. В большинстве случаев для растворения целлюлозосодержащих образцов необходима предварительная обработка, которую проводили в несколько этапов. ПЦ были получены в лабораторном масштабе путем гидролиза образцов лигноцеллюлоз в растворе HNO₃ (концентрация 10,0 масс. %). Подробный метод синтеза гидрогелей с использованием ПЦ описан в работе [3]. В качестве образцов макулатуры применяли образцы бытового использования из

газетной бумаги и картона с черно-белой и цветной печатью. В качестве растворяющей системы использовали раствор DMAA/LiCl, концентрация LiCl в котором составляла 9,0 масс.% [3].

Исследование физико-химических свойств гидрогелей описано в работе [3]. Деформационно-прочностные характеристики (модуль упругости) образцов гидрогелей определяли по методу, описанному в публикации [7], в режимах однократного и циклического сжатия на установке для механических испытаний UTS 10.

Результаты и обсуждение

Растворимость порошковых образцов и макулатуры и каскадный поэтапный синтез гидрогелей

Исследуемые образцы существенно различаются по растворимости в системе DMAA/LiCl. Оптимальная растворимость и средневязкостная степень полимеризации (\overline{C}_{P_v}) образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры растворимости порошковых целлюлоз и средневязкостная степень полимеризации ПЦ и регенерированных (РПЦ) образцов

Образцы ПЦ, полученные из	Оптимальная предельная концентрация в растворе*, масс. %	Оптимальная растворимость, масс. %	** \overline{C}_{P_v} ПЦ/РПЦ
отходов коротковолокнистого льна	1.2	99.5	270/120
целлюлозы лиственных пород древесины	3.0	99.8	240/130
целлюлозы хвойных пород древесины	3.0	100	220/110
макулатуры бумаги	0.3	42.0	260/105
макулатуры картона	0.6	55.5	320/120

*предельная концентрация, при которой сохраняется возможность переработки раствора; ** \overline{C}_{P_v} определена по вязкости растворов в кадоксene

Образцы ПЦ, выделенные из растительного сырья, имеют максимальную растворимость в растворяющей системе, однако оптимальная предельная концентрация этих образцов различна и отличается в 3 раза (Табл. 1). Образцы бумажной макулатуры имеют наиболее низкие значения растворимости (40.0 и 55.5 масс. %) и предельной концентрации - 0.3 и 0.6% масс.% для МГ и МК соответственно. Оптимальная растворимость образцов является определяющим фактором на последующих этапах при образовании гидрогелей. Учитывая различную растворимость исследуемых образцов и возможность использования части из них при ограниченных концентрациях, следовало ожидать, что физико-химические свойства гидрогелей, полученных из них, будут существенно различаться.

Регенерация гидрогелей из растворов в DMAA/LiCl, самоорганизация гидрогелей и их выделение

После растворения ПЦ в системе DMAA/LiCl и образования растворов следовали последовательные стадии *регенерации* из растворов, который проходил без применения осадителей в воздушной атмосфере при температуре окружающей среды:

- выдерживание растворов;
- медленная агрегация;
- спонтанное гелирование и формование гелей;
- удаление растворителя путем промывки дистиллированной водой и получение гидрогелей;
- хранение гидрогелей под слоем воды или сушка.

Представленный процесс формирования гидрогелей имеет сходство с кристаллизацией из растворов, т.е. процессом выделения твёрдого вещества из раствора. Однако, как известно, кристаллизация происходит из насыщенных растворов при понижении температуры растворов. Особенностью процесса образования гидрогелей целлюлозы является отсутствие какого-либо внешнего воздействия, т.е. без изменения температуры и давления, без кросс-агентов или катализаторов. Основным отличием является формирование гидрогелей из растворов с низкой концентрацией целлюлозы в них.

Обращает на себя внимание значительное уменьшение СП_v регенерированных образцов по сравнению с порошковыми целлюлозами, из которых они получены (Табл. 1). Результаты показывают, что растворение ПЦ и регенерация происходят при значительной деструкции целлюлозных цепей, что приводит к большей адсорбционной способности регенерированных образцов.

Физико-химические и механические свойства гидрогелей

В Таблице 2 приведены основные физико-химические свойства гидрогелей (равновесное содержание воды в гидрогелях (PCB), пористость (Р_t) и удельная поверхность (УП)) и модуль упругости.

Таблица 2

Физико-химические и механические свойства гидрогелей

Гидрогели из растворов ПЦ или макулатуры	PCB, масс. %	P _t , %	УП*, м ² /г	Модуль упругости, МПа
отходов льна	2500	98.9	41.0	2.8
лиственной целлюлозы	2800	97.4	45.5	2.1
хвойной целлюлозы	2000	86.8	38.2	-
отходов бумаги	1395	96.4	27.4	1.1
отходов картона	1510	94.7	26.8	1.6

*определенна по величине адсорбции красителя метиленового голубого

Высокие значения PCB имеют гидрогели, выделенные из исследованных растительных ПЦ. Наибольшее содержание воды получено в гидрогелях из лиственной ПЦ (2800 масс.%). Существенно ниже значения PCB гидрогелей, выделенных из образцов макулатуры. Величины удельной поверхности гидрогелей растительных ПЦ составляют 38,2–45,5 м²/г, в то время как для гидрогелей, выделенных из макулатуры, эти величины не превышают 27.4 м²/г.

В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что ГГ всех исследованных образцов являются супернабухшими системами. Величины PCB во много раз превышают аналогичные значения исходных ПЦ и макулатуры, а также образцов целлюлозы, регенерированных из растворов и описанных ранее.

Механические свойства гидрогелей характеризовали модулем упругости, который определяли в эксперименте на продольное сжатие. Величины модуля упругости для гидрогелей из отходов льна и лиственной целлюлозы составляли 2.8 и 2.1 Мпа соответственно (Табл. 2). Существенно ниже величины модуля упругости гидрогелей, полученных из отходов бумаги и картона, что объясняется присутствием в них некоторого количества примесей, не удаленных при получении гидрогелей. Гидрогели являются достаточно эластичными. Так, сжатие на 80 % не привело к разрушению образцов гидрогелей или к появлению в них визуально регистрируемых дефектов.

Сравнение физико-химических и механических свойств образцов гидрогелей, синтезированных на базе растительных целлюлоз и отходов бумажного производства, показало, что гидрогели из бумажных отходов уступают по указанным показателям гидрогелям

растительных целлюлоз. Тем не менее, свойства гидрогелей из отходов бумажного производства также являются удовлетворительными, и гидрогели могут в перспективе быть использованы в направлениях, не требующих тщательной очистки, например, для фильтрации сточных вод или адсорбции красителей.

Благодарность. Автор благодарит А.Л. Буянова и И.В. Гофмана (ИВС РАН) за исследование деформационно-прочностных свойств гидрогелей.

Библиографический список

1. Kundu, R., Mahada ,P., Chhirang, B., Das, B. Cellulose hydrogels: Green and sustainable soft biomaterials // Current Res. Green Sustainable Chem. 2022. Vol. 5, 100252. Pp. 1– 10. DOI: 10.1016/j.crgsc.2021.100252
2. Cao, X., Li F., Zheng, T. Li, G., *et al.* Cellulose-based functional hydrogels derived from bamboo for product design. Mini Revier // Front. Plant Sci., Sec. Tech. Adv. Plant Sci. 2022. Vol. 13. P. 1– 12. DOI: 10.3389/fpls.2022.958066
3. Мартакова, Ю.В. Гидрогели из растворов растительных целлюлоз в DMAA/LiCl, физико-химические свойства и композиты с наночастицами серебра // Дисс. уч. степ. канд. хим. наук. 2018. ИВС РАН. Санкт-Петербург. С.
4. Kotelnikova, N., Bykhovtsova, Yu., Mokeev, V., *et.al.*, Solubility of lignocellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. WAXS, ^{13}C CP/MAS NMR, FTIR and SEM studies of samples regenerated from the solutions // Cellulose Chem. Technol. 2014. Vol. 48. № 7–8. Pp. 643–651. [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT7-8\(2014\)/p.643-651](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT7-8(2014)/p.643-651)
5. Wan Hazman, D, Zaiton, A.M., Mohd Nazlan, M.M., *et al.* The reuse od wastepapert for the extraction of cellulose nanocrystals // Carbohydr Polym. 2015. Vol. 118. Pp. 165–169. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.10.072
6. Youla, D.A. New Theory of Cascade Synthesis // IRE Transactions on Circuit Theory. 1961. Vol. 8. Iss. 3. Pp. 244–260. DOI: 10.1109/TCT.1961.1086791.
7. Буянов, А.Л., Гофман, И.В., Хрипунов А.К., и т.д. Высокопрочные биосовместимые гидрогели на основе полиакриламида и целлюлозы: синтез, механические свойства и перспективы применения в качестве искусственных заменителей хрящевых тканей // Высокомол. соед., Серия А. 2013. Т. 55. № 5, С. 512–522. <https://doi.org/10.7868/S0507547513050036>