

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

З.К. Таганбекова, А.А. Мещанинова, В.И. Маркин
Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

В работе представлены данные по получению и изучению гидрогелей, изготовленные из крахмала с лимонной кислотой в качестве сшивающего агента в концентрации от 1,2% до 19,8% (от массы крахмала) при разном времени синтеза. Наибольшей водопоглощающей способностью обладают гидрогели с гидромодулем 1 : 10 и количеством лимонной кислоты 2,5% и 5% (от массы крахмала) в условия синтезирования 5 часов. Также изучение кинетики набухания, показало, что максимальная водопоглощающая способность гидрогеля достигается в течение первых 4 ч нахождения в воде. Для образца с лучшим показателем водопоглощения были определены реологические свойства.

Ключевые слова: крахмал, лимонная кислота, гидрогель, водопоглощение, кинетика набухания, реологические свойства.

Гидрогели на основе полисахаридов становятся предметом повышенного интереса в сфере разработки биоматериалов, имеющим определенные управляемые свойства. Гидрофильные гидрогели на основе натурального крахмала, чистого крахмала и его производных играют важную роль благодаря способности поглощать воду, биосовместимости и биоразлагаемости [4]. Благодаря наличию сшивающих агентов, процесс гелеобразования значительно улучшается, что приводит к более качественному гелеобразованию и более мягким условиям синтеза. На процесс гелеобразования может влиять: химические свойства полимеров, их молекулярная масса и химическая структура, концентрация растворителя в жидкости, поглощенная доза и атмосфера [3].

Крахмал, благодаря своей доступности и низкой стоимости как возобновляемого ресурса, часто применяется в качестве компонента для создания сополимеров в составе гидрогелей на полимерной основе. Для придания крахмалу гомогенной структуры его подвергают предварительной желатинизации с помощью тепловой обработки, что необходимо для последующей сополимеризации. [1].

Лимонная кислота может использоваться в качестве сшивающего агента в производстве сверхпоглощающих гидрогелей. Сшивание — это процесс, при котором отдельные полимерные цепи соединяются, образуя трехмерную сетку, которая может удерживать воду. Когда концентрация сшивающего агента, такого как лимонная кислота, увеличивается, количество доступных для связывания воды уменьшается, поскольку больше воды удерживается внутри сетчатой структуры гидрогеля. Это приводит к уменьшению потребления воды гидрогелем, что является характерной чертой сверхпоглощающих полимеров. Они способны поглощать и удерживать воду в количествах, многократно превышающих их собственный вес, но при этом с увеличением степени сшивания их способность к поглощению воды может снижаться.

Полимерные гидрогели обладают важнейшей способностью водопоглощения. Поэтому актуальной задачей считается нахождение таких условий синтеза гидрогелей, благодаря которым влагопоглощающая способность образцов увеличивается на 1000% и выше. Цель настоящей работы – синтез и изучение свойств полимерных гидрогелей на основе крахмала, поперечно сшитых лимонной кислотой.

Для синтеза крахмал желатинизировали (гидромодуль 10). Затем, в полученный полимерный раствор добавляли от 1,2% до 19,8 % (относительно массы крахмала) сшивающий агент – лимонная кислота (ЛК) – путем перемешивания при температуре 50 °С в течение 1-5 ч [2]. Продукт дегидратировали безводным этанолом. Обезвоженный образец сушили на открытом воздухе.

Как можно увидеть на рис. 1, что наибольшую влагопоглощающую способность имеют образцы с концентрацией крахмала 10 % (от массы воды), лимонной кислоты 2,5% и 5 % (от массы крахмала) и при условии 5 ч синтеза -239% и 258% соответственно. Продукты полученные при таком же соотношении крахмала и лимонной кислоты, но при времени синтеза менее 5 ч, проявляют меньшее водопоглощение, следовательно оптимальное время синтеза не менее 5 ч. Также при данном времени синтеза, установлено что оптимальная концентрация лимонной кислоты варьируется от 2,5 до 5%, дальнейшее увеличение сшивающего агента, как и говорилось ранее приводит к снижению водопоглощающей способности.

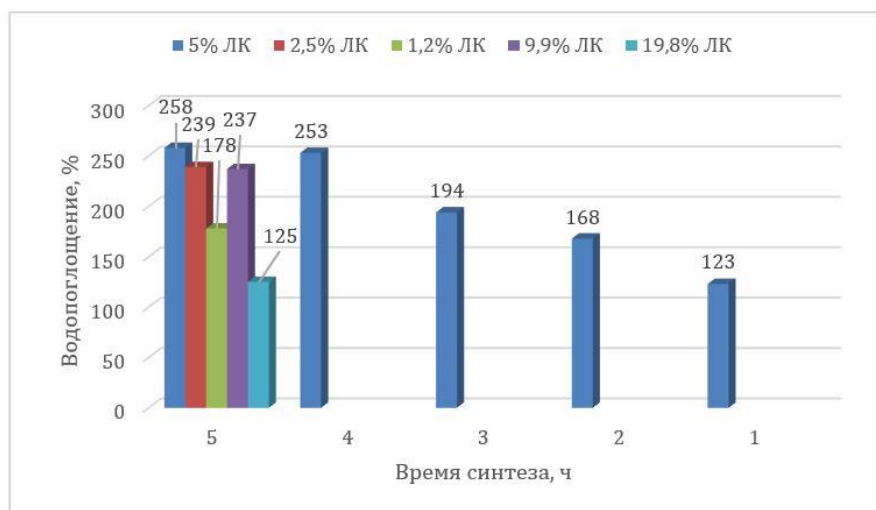


Рисунок 1. Водопоглощающая способность отвержденных образцов на основе крахмала с различной концентрацией лимонной кислоты и временем синтеза. ЛК – лимонная кислота

Также была изучена кинетика набухания образцов гидрогеля. Установлено, что максимальная водопоглощающая способность гидрогеля достигается в течение первых 4 ч нахождения в воде. Причем, изменение водоудерживающей способности проходит через максимум. Определено количество циклов набухания – высушивания всех полученных образцов. Установлено, что на протяжении 3 месяцев после 18 циклов набухания – высушивания образцы не потеряли своих водопоглощающих свойств. Для образца, обладающего наилучшим водопоглощением, исследовано изменение реологических свойств системы крахмал – лимонная кислота во время протекания химической реакции при 50 °С в течение 4 ч. За все время реакции вязкость системы снижалась (рис. 2). Причем максимальное снижение наблюдалось в первые 15–20 мин, что свидетельствует о протекании химического взаимодействия с образованием новых соединений, что приводит к формированию трехмерной сетчатой структуры гидрогеля.

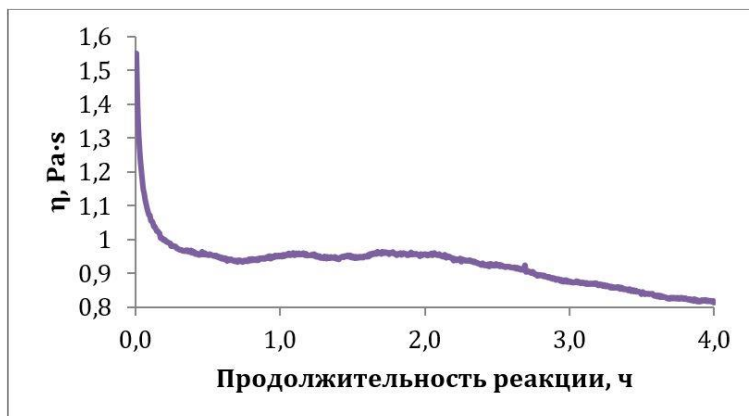


Рисунок 2. Реологические свойства гидрогеля крахмал 10% (от массы воды) и лимонная кислота 5% (от массы крахмала) при 50 °С в течение 4 ч

В полученных гидрогелях подтвердили образование поперечной сшивки, с помощью ИК-спектроскопического исследования. Анализ показал увеличение интенсивности полосы поглощения в области $1790\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что образуются новые сложноэфирные связи. Предположительно при образовании поперечной сшивки сперва протекает реакция этерификации между гидроксильными группами структурного звена крахмала и карбоксильной лимонной кислоты (рис. 3). А после происходит сшивание между образовавшийся молекулой с другим структурным звеном крахмала (рис. 4).

Так как в структурном звене крахмала есть несколько гидроксильных групп, как первичных, так и вторичных, возможно образование сразу нескольких связей по гидроксильным группам в положение 2, 3 и 6, что может делать структуру гидрогеля более плотной. Наиболее вероятно образование сложноэфирной связи в положение 6, так как наиболее реакционноспособными в кислой среде являются первичные гидроксильные группы благодаря большей доступности, они легче образуют сложные эфиры.

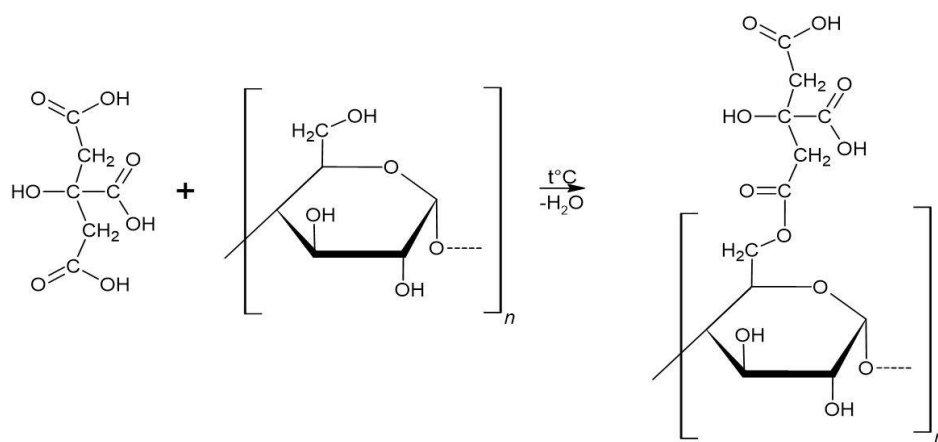


Рисунок 3. Схема одного из возможных вариантов реакции этерификации крахмала с лимонной кислотой по одной ОН-группе в 6 положении

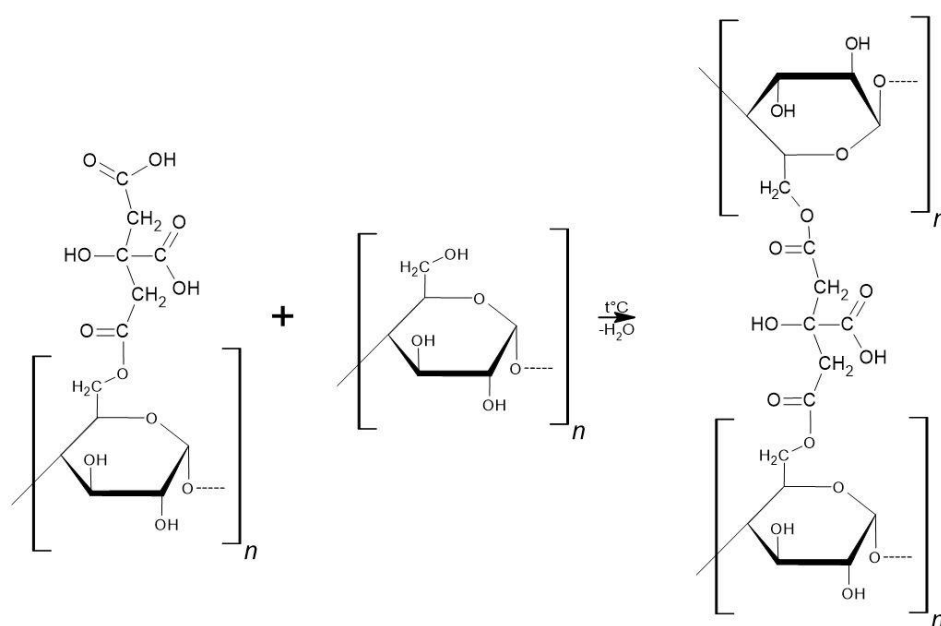


Рисунок 4. Схема одного из возможных вариантов сшивания полимерных цепей крахмала лимонной кислотой в 6 положении

Библиографический список

1. Холназаров Б.А., Тўраев Х.Х., Ширинов Ш.Д., Джалилов А.Т. Синтез суперабсорбентного гидрогеля на основе крахмала, акриловой кислоты и монтмориллонита // *Universum: технические науки*. – М., 2019. – № 8(65). – С. 11–16.
2. Холназаров Б.А., Тураев Х.Х., Ахатов А.А. Синтез и характеристика биоразлагаемых гидрогелей на основе крахмала и лимонной кислоты // *Universum: химия и биология*. — 2020. — № 10. — С. 37-40.
3. Kholnazaev B.A., Turaev Kh.Kh., Dzhililov A.T. Synthesis of starch, acrylamide, acrylic acid and montmorillonitebased superabsorbent polymer composite // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. – 2019. – № 5–6. – P. 69–73.
4. Posocco Bianca, Dreussi Eva, Jacopo de Santa, Polysaccharides for the Delivery of Antitumor Drugs // *Materials*. – 2015. – Vol. 8. –P. 2569-2615.