

УДК 544.773.432:547.458.82

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

© *З.К. Таганбекова***, *В.А. Савкин*, *В.И. Маркин*

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049,
Россия, taganbekovaz1628@gmail.com*

В работе изучен процесс синтеза полимерных гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с использованием лимонной, яблочной и молочной кислот в качестве сшивающих агентов. Особое внимание уделено влиянию условий сшивки на формирование структуры гидрогелей и изменение реологических свойств реакционных систем в процессе синтеза. Образцы изготовлены с содержанием КМЦ от 1,96 до 9,09% масс., с концентрациями сшивающих агентов в диапазоне 0,01–0,94%. Проведены исследования степени набухания, гелевой фракции, влажности, кинетики набухания, сорбционной емкости, а также зарегистрированы ИК-спектры, отражающие особенности реакции сшивки. Изучение реологических характеристик позволило выявить связь между степенью сшивки и вязкоупругими свойствами систем, что важно для контроля процесса формирования гидрогеля. Оптимальными условиями синтеза определены 4,76% КМЦ и 0,71% сшивающего агента. Установлено, что наиболее эффективным сшивающим агентом является яблочная кислота, обеспечивающая наибольшую устойчивость и воспроизводимость структуры гидрогеля. Проведенные исследования продуктов методом ИК-спектроскопии подтвердили предполагаемые направления химических превращений. Полученные результаты способствуют развитию методов управления процессом сшивки КМЦ для создания гидрогелей с заданными физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: гидрогели, карбоксиметилцеллюлоза, сшивающие агенты, лимонная кислота, яблочная кислота, молочная кислота, степень набухания, реологические свойства, сорбционная емкость, гелевая фракция.

Для цитирования: Таганбекова З.К., Савкин В.А., Маркин В.И. Получение и исследование гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 162–176. DOI: 10.14258/jcprm.20250417817.

Введение

Разработка биосовместимых полимерных материалов с контролируемым взаимодействием с живыми тканями является одной из приоритетных задач современной науки. Особый интерес представляют полисахаридные гидрогели, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, которые обеспечивают широкий спектр применения в медицине, биотехнологии и аграрно-промышленной сфере, а также в очистке водных растворов от красителей [1, 2].

Гидрогели – это трехмерные гидрофильные полимерные сети, способные поглощать и удерживать значительные количества воды без растворения. При контакте с водной средой они формируют объемную структуру благодаря поперечным связям между макромолекулярными цепями. Плотность сшивки зависит от молекулярной массы полимера, степени функционализации и природы сшивающего агента, что напрямую влияет на пористость материала и его сорбционную способность. Поперечные связи обеспечивают гидрогелям механическую целостность и упругость, отличающие их от обычных полимерных растворов [3–5].

Гидрогели на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) обладают высокой гидрофильностью, способностью удерживать большое количество воды, биологической инертностью и низкой иммуногенностью, что снижает риск побочных реакций при взаимодействии с живыми тканями. Одним из ключевых направлений применения КМЦ-гидрогелей является создание систем контролируемой доставки лекарственных препаратов, обусловленное их способностью к пролонгированному высвобождению активных веществ и чувствительностью к внешним факторам, таким как изменения pH и температуры [6, 7].

*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20250417817.

** Автор, с которым следует вести переписку.

Несмотря на достигнутый прогресс в исследовании полисахаридных гидрогелей, остаются актуальными задачи по оптимизации их механических характеристик, управлению кинетикой биodeградации и повышению функциональной активности [8].

Научная новизна работы заключается в синтезе гидрогелей на основе КМЦ с использованием новых сшивающих агентов – молочной и яблочной кислот, изучении их сорбционных свойств.

Цель настоящего исследования – синтез и комплексное изучение свойств КМЦ-гидрогелей, сшитых гидроксикарбоновыми кислотами, а также оценка влияния минеральных кислот в качестве катализаторов реакции этерификации.

Экспериментальная часть

Реагенты: карбоксиметилцеллюлоза марки – 9Н («Полицелл КМЦ-9Н», Россия), яблочная кислота 99,8% (Anhui Sealong Biotechnology Co. Ltd, Китай), лимонная кислота 99,8% (АО «Химреактивснаб», Китай/Россия).

Получение гидрогелей. Натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы растворяли в 35 мл дистиллированной воды при температуре 50 °С до получения однородного раствора заданной концентрации. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавляли 0.005–0.5 г лимонной, яблочной или молочной кислоты, предварительно растворенных в 15 мл дистиллированной воды. В некоторых случаях дополнительно вводили 0.08 г хлороводородной или ортофосфорной кислоты в качестве катализатора. Полученную реакцию смесь перемешивали со скоростью 1100 об/мин при температуре 50 °С в течение 2 ч для осуществления реакции сшивания. После завершения синтеза гидрогель промывали 10 мл 95% этанола для удаления непрореагировавших веществ и побочных продуктов, затем высушивали либо на воздухе при комнатной температуре в течение 4 сут., либо в сушильном шкафу при 60 °С в течение 8 ч. Готовые образцы гидрогеля хранили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция для предотвращения поглощения влаги и сохранения стабильности материала до проведения дальнейших исследований.

Определение влажности. Для определения влажности полученных образцов гидрогелей использовали анализатор влажности. За окончательный результат определения влажности принимали среднее арифметическое значение результатов трех параллельных испытаний, вычисляемое до десятых долей процента.

Определение степени набухания. Для гидрогелей степень набухания – это количественная характеристика, показывающая, насколько увеличилась масса гидрогеля в результате поглощения воды или водного раствора при заданных условиях (температуре, времени, составе среды). Она отражает способность гидрогеля впитывать и удерживать жидкость за счет своей трехмерной сетчатой структуры.

Предварительно взвешенные на аналитических весах образцы гидрогеля помещали в чашки Петри, добавляли 60 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 1–4 и 24 ч при комнатной температуре. По истечении указанного времени набухшие образцы извлекали из воды, удаляли избыток влаги с поверхности фильтровальной бумагой и взвешивали на аналитических весах [9]. Для корректного сравнения данные пересчитывали на абсолютно сухой материал (а.с.м.).

Определение степени набухания гидрогеля (α , г/г) определяли по соотношению:

$$\alpha = \frac{m_n - m_c}{m_c},$$

где m_n – масса гидрогеля после набухания; m_c – масса сухого (исходного) гидрогеля.

Определение гелевой фракции. Метод определения гелевой фракции – это способ определения содержания нерастворимой (сшитой) части полимеров (гель-фракции). Эта фракция характеризует степень сшивки полимерной сети и ее устойчивость к растворителям [10].

Образцы гидрогеля, доведенные до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 60 °С, помещали в дистиллированную воду. Выдерживали образцы в течение 5 сут. при комнатной температуре. По истечении заданного времени пленку извлекали из воды, промывали дистиллированной водой для удаления растворимых включений и высушивали в сушильном шкафу при 60 °С до постоянной массы [11]. Процентное содержание гелевой фракции (GF) вычисляется по следующей формуле:

$$GF = \frac{G_1 \cdot \omega}{G_0} \cdot 100\%,$$

где G_0 – исходная масса сухого образца, г; G_1 – масса образца после сушки, г; ω – влажность образца в массовых долях единицы.

Определение сорбционных свойств. Сорбционная емкость представляет собой количественную характеристику, определяющую максимальное количество поглощаемого вещества на единицу массы сорбента [12].

Перед проведением экспериментальных исследований осуществляли построение калибровочных графиков зависимости оптической плотности растворов красителей от их концентрации. Для метиленового синего (МС) строили зависимость оптической плотности раствора от концентрации красителя, при длине волны максимального поглощения 664 нм (калибровочный график приведен в электронном приложении).

Аналогично для конго красного (КК) строили калибровочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации красителя при длине волны максимального поглощения 497 нм (калибровочный график приведен в электронном приложении).

Для определения сорбционных характеристик проводили взвешивание навески анализируемого образца массой 0.1 г на аналитических весах с точностью до 0.0001 г. Для обеспечения корректности результатов осуществляли пересчет на абсолютно сухой материал (а.с.м.).

Образцы гидрогеля помещали в емкости, содержащие по 50 мл раствора метиленового синего (МС) с исходной концентрацией 20 мг/дм³, после чего инкубировали в термостате при температуре 37 °С. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре UV-Vis Cary 60 через 1, 3 и 24 ч с момента погружения образцов. Для предотвращения испарения растворителя емкости герметично. Аналогично исследование проводилось с использованием конго красного.

После того как оптическая плотность раствора красителя перестала изменяться, производили расчет сорбционных характеристик исследуемых образцов.

Гидрогель с сорбированным МС/КК промывали дистиллированной водой для удаления избытка МС/КК с поверхности гидрогеля и сушили в сушильном шкафу до постоянной массы для последующего определения десорбции МС/КК. В процессе проведения эксперимента рассчитывали сорбционные характеристики образцов: сорбционную емкость (СЕ) и степень извлечения сорбата (R) [13].

Сорбционную емкость (СЕ, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$CE = \frac{(C_{исх} - C_{ост}) \cdot V}{m},$$

где $C_{исх}$ – концентрация красителя до сорбции, мг/л; $C_{ост}$ – концентрация красителя после сорбции, мг/л; V – объем раствора, из которого проводили сорбцию (0,05 л); m – масса образца в пересчете на а.с.м. (абсолютно сухой материал), г.

Степень извлечения сорбата (R) оценивали по формуле:

$$R = \frac{(C_{исх} - C_{ост})}{C_{ост}} \cdot 100\%.$$

Концентрацию высвобождения метиленового синего определяли методом УФ-видимой спектроскопии. Готовили серию стандартных растворов МС с различными концентрациями в фосфатно-буферном солевом растворе (рН 7.4) и строили калибровочный график зависимости оптического поглощения МС при $\lambda_{max} = 664$ нм (график представлен в электронном приложении).

Гидрогели с сорбированным красителем (МС) помещали в емкости, содержащие по 50 мл фосфатно-буферного раствора, и выдерживали в термостате при температуре 37 °С. Спектрофотометрические измерения проводили через 1, 3 и 24 ч с момента погружения образцов. Для предотвращения испарения растворителя емкости герметично закрывали алюминиевой фольгой. По истечении установленных временных интервалов отбирали аликвоты среды и измеряли их оптическую плотность с помощью УФ-видимого спектрофотометра при соответствующей длине волны: 664 нм для метиленового синего [14, 15].

Реологические свойства. Изучение реологических свойств в процессе синтеза гидрогелей проводили на ротационном вискозиметре Haake VT 550 с использованием датчиков SV в режиме CR при постоянной скорости 400 с⁻¹ и температуре 50 °С в течение 2–6 ч. Измерение вязкости и напряжения сдвига осуществляли с интервалом 24 с.

Испытания на прочность. Испытание на растяжение проводили на машине для испытаний «УТС 110М» (Россия) по ГОСТ 11262-80. Перед испытаниями образцы стандартизируют и проводят не менее трех тестов на одном образце для статистической достоверности, проверяют на дефекты и маркируют.

Формирование макропористой структуры гидрогелей методом лиофилизации. Для исследования влияния методов сушки применяли лиофилизацию – эффективный способ формирования макропористой структуры гидрогелей за счет сублимационного удаления растворителя из замороженного образца. Этот процесс сохраняет трехмерную структуру и обеспечивает высокую пористость материала.

Образцы выдерживали при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч. Затем помещали в лиофильную сушилку, где сублимация проводилась при остаточном давлении 0.01–0.1 мм рт. ст. и температуре конденсатора – $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Основная сушка длилась 24 ч, после чего выполнялась досушка с постепенным повышением температуры до комнатной для удаления остаточной влаги.

ИК-спектроскопия. Для регистрации ИК-спектров были приготовлены смеси для прессования таблеток, содержащие 150 мг бромида калия и 2 мг исследуемого образца. Полученные смеси тщательно растирали в агатовой ступке под инфракрасной лампой для обеспечения однородности и удаления влаги. Инфракрасные спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Infracum FT-801 в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с использованием программного обеспечения ZaIR 3.5 [16].

Обсуждение результатов

В ходе экспериментального исследования было получено 31 различных состав гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы с различным содержанием лимонной кислоты, яблочной кислоты и молочной кислоты, варьирующимся от 0.01 до 0.94% от общей реакционной массы. В определенные образцы в качестве катализатора реакции этерификации дополнительно вводились ортофосфорная и хлороводородная кислоты массой 0.08 г, а также глицерин массой 1 г, предназначенный для улучшения эластичности получаемого материала.

Полученные гидрогели в виде пленок обладали бледно-желтым оттенком и хрупкой структурой в случае длительной сушки и гибкой – в случае неполной сушки. В таблице 1 приведены условные обозначения полученных образцов, их состав и влажность. Следует отметить, что влажность всех полученных продуктов после высушивания находилась в интервале от 2.6 до 4.0%, что позволяет их характеризовать как воздушно-сухие.

В приведенной таблице 1, а также в следующих таблицах и рисунках обозначения образцов следующий вид: КМЦ- X , где X – концентрация карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в процентах от общей массы реакционной смеси. При наличии дополнительных обозначений, например, КМЦ- X -ЛК/ЯК/МК- Y , аббревиатуры ЛК, ЯК и МК означают тип сшивающего агента – лимонная, яблочная и молочная кислоты соответственно. Значение Y после аббревиатуры сшивающего агента указывает концентрацию данного агента в процентах от общей массы реакционной смеси. Минеральные кислоты, применяемые в качестве катализаторов реакции этерификации, приведены в виде химических формул.

Степень набухания полученных гидрогелей. В рамках исследования была поставлена задача определить оптимальную концентрацию карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) для получения гидрогелей с высокими показателями степени набухания и структурной стабильности. Гидрогели синтезировали как без использования сшивающих агентов, так и с добавлением лимонной кислоты в качестве сшивающего агента (СА) при концентрациях КМЦ в диапазоне 1.96–9.09% от общей реакционной массы.

Анализ экспериментальных данных показал, что с увеличением концентрации КМЦ наблюдается закономерное снижение степени набухания гидрогелей (рис. 1). При набухании в течение 1 ч образцы с содержанием КМЦ 4.76–9.09% сохраняли структурную целостность, в то время как образец с 1.96% КМЦ подвергался разрушению. Через 15 мин после погружения масса исходных образцов для КМЦ1,96 увеличилась на 921%, а для КМЦ4,76 – 400%. В то же время образец с наименьшей концентрацией КМЦ – 1.96% характеризуется наиболее интенсивным процессом растворения в ходе набухания, что обуславливает снижение его массы через 1 ч и, как следствие, уменьшение процентного содержания поглощенной воды. Напротив, образец с концентрацией КМЦ 4.76% демонстрирует большую устойчивость.

По истечении двухчасового периода набухания образец КМЦ1,96 полностью утратил возможность механического извлечения вследствие перехода в гелеобразное состояние. Составы с концентрацией КМЦ в интервале 4.76–9.09% по прошествии 2 ч еще сохраняли признаки структурной организации, характеризующейся консистенцией вязкого геля. Через 24 ч все образцы КМЦ переходили в гелеобразное состояние.

Таблица 1 – Влажность гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы с различными сшивающими агентами и минеральными кислотами в качестве катализаторов (температура синтеза – 50 °С, продолжительность – 2 ч)

| Название состава | Сшивающий реагент (СА) | Концентрация реагентов от общей реакционной массы, % | | Влажность, % |
|---|------------------------|--|------|--------------|
| | | КМЦ | СА | |
| КМЦ1,96 | – | 1.96 | – | 3.6 |
| КМЦ4,76 | | 4.76 | | 3.4 |
| КМЦ7,41 | | 7.41 | | 4.0 |
| КМЦ9,09 | | 9.09 | | 3.4 |
| КМЦ1,96ЛК0,01 | Лимонная кислота | 1.96 | 0.01 | 3.1 |
| КМЦ4,76ЛК0,02 | | 4.76 | 0.02 | 3.5 |
| КМЦ7,40ЛК0,04 | | 7.40 | 0.04 | 2.6 |
| КМЦ9,09ЛК0,05 | | 9.09 | 0.05 | 3.7 |
| КМЦ4,76ЛК0,47 | | 4.76 | 0.47 | 3.2 |
| КМЦ4,76ЛК0,71 | | 4.76 | 0.71 | 3.4 |
| КМЦ4,76ЛК0,94 | | 4.76 | 0.94 | 4.0 |
| КМЦ4,76ЛК0,71НСІ* | | 4.76 | 0.71 | 3.6 |
| КМЦ4,76ЛК0,94НСІ* | | 4.76 | 0.94 | 3.7 |
| КМЦ4,76ЛК0,71Н ₃ Р ₀₄ ** | | 4.76 | 0.71 | 3.2 |
| КМЦ4,76ЛК0,94 Н ₃ Р ₀₄ ** | | 4.76 | 0.94 | 3.2 |
| КМЦ4,76ЯК0,47 | Яблочная кислота | 4.76 | 0.47 | 3.3 |
| КМЦ4,76ЯК0,71 | | 4.76 | 0.71 | 3.0 |
| КМЦ4,76ЯК0,94 | | 4.76 | 0.94 | 3.2 |
| КМЦ4,76ЯК0,71НСІ* | | 4.76 | 0.71 | 2.9 |
| КМЦ4,76ЯК0,94НСІ* | | 4.76 | 0.94 | 2.5 |
| КМЦ4,76ЯК0,71Н ₃ Р ₀₄ ** | | 4.76 | 0.71 | 3.4 |
| КМЦ4,76ЯК0,94 Н ₃ Р ₀₄ ** | | 4.76 | 0.94 | 3.5 |
| КМЦ4,76ЯК0,70Г1,86 | | 4.76 | 0.70 | 3.1 |
| КМЦ4,76МК0,47 | Молочная кислота | 4.76 | 0.47 | 3.8 |
| КМЦ4,76МК0,71 | | 4.76 | 0.71 | 2.7 |
| КМЦ4,76МК0,94 | | 4.76 | 0.94 | 3.5 |
| КМЦ4,76МК0,71НСІ* | | 4.76 | 0.71 | 3.3 |
| КМЦ4,76МК0,94НСІ* | | 4.76 | 0.94 | 2.8 |
| КМЦ4,76МК0,71Н ₃ Р ₀₄ ** | | 4.76 | 0.71 | 3.2 |
| КМЦ4,76МК0,94 Н ₃ Р ₀₄ ** | | 4.76 | 0.94 | 2.7 |

Примечание. *Образцы получены в присутствии соляной кислоты. ** Образцы получены в присутствии фосфорной кислоты. Масса минеральных кислот, выраженная в пересчете на чистое вещество 0,08 г или 0,15% от общей реакционной массы.

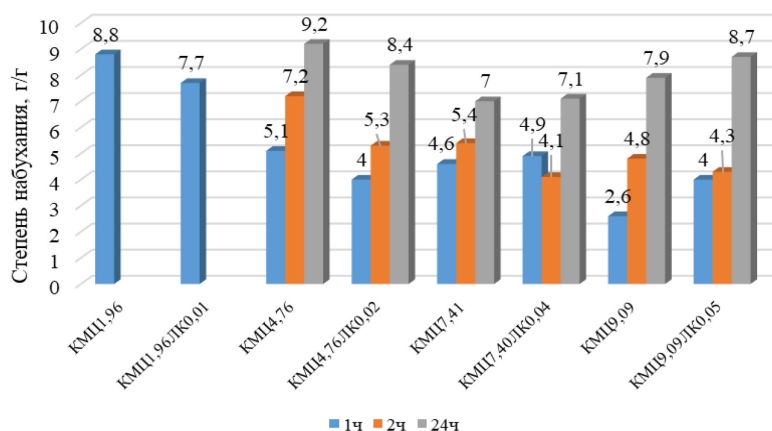


Рис. 1. Степень набухания гидрогелей на основе 2–9% КМЦ с лимонной кислотой (ЛК) 0,01–0,05% при разном времени набухания

Добавление лимонной кислоты оказывало различное влияние на свойства гидрогелей в зависимости от концентрации КМЦ. Для образцов с высоким содержанием КМЦ (7.41 и 9.09%) введение лимонной кислоты способствовало улучшению водопоглощающей способности и структурной стабильности в течение первых 2 ч. В случае низких концентраций КМЦ (1.96 и 4.76%) лимонная кислота не приводила к значимым измене-

ниям структуры, однако отмечалось снижение скорости набухания, что свидетельствует о формировании более плотной поперечной сшивки [17]. Тем не менее при таких концентрациях лимонной кислоты не обеспечивалась достаточная механическая стабильность к растворению в воде.

Установлено, что концентрации лимонной кислоты менее 0.1% не способствуют значительному усилению межмолекулярного сшивания КМЦ по сравнению с образцами, содержащими 0.1–0.5% кислоты. Повышение концентрации лимонной кислоты приводит к более эффективному формированию поперечных связей между макромолекулами КМЦ и образованию структурно стабильной гидрогелевой матрицы.

Для дальнейших исследований выбрана концентрация КМЦ около 5%. Данная концентрация обеспечивает баланс между способностью к набуханию и сохранением структуры, превосходя по этим показателям как гидрогели с низким, так и с более высоким содержанием КМЦ.

Степень набухания гидрогелей на основе КМЦ и гидроксикислот. Для исследования свойств гидрогелей, сшитых различными органическими кислотами, был выбран диапазон концентраций сшивающих агентов 0,47–0,94% от общей реакционной массы. Кинетика набухания образцов представлена на рисунке 2.

Увеличение концентрации сшивающего реагента приводит к уменьшению степени набухания в фиксированные интервалы времени и одновременному росту механической устойчивости. Образец КМЦЛК0,47 отличается высокой степенью набухания, но низкой механической прочностью. Состав КМЦЛК0,71 характеризуется постепенным набуханием в течение первых 4 ч, однако через 24 ч степень набухания почти вдвое снижается, что обусловлено смещением равновесия в сторону растворения полимера несшитой фракции полимера. Для КМЦЛК0,94 наблюдается аналогичная картина, однако деградация свойств выражена значительно слабее: степень набухания снижается с 2.3 (через 4 ч) до 1.9 (через 24 ч), что свидетельствует о большей стабильности структуры.

В случае использования в качестве сшивающего агента яблочной кислоты наблюдается постепенное увеличение степени набухания в течение 1–24 ч. Более плавное и стабильное протекание процесса сшивки объясняется стерическими затруднениями, возникающими несмотря на меньшее количество карбоксильных групп у яблочной кислоты по сравнению с лимонной. В результате формируется более плотная полимерная сетка, что обеспечивает замедленное растворение и набухание материала. Увеличение концентрации сшивающего агента приводит к росту механической стабильности, что свидетельствует о формировании более прочной структуры.

При использовании молочной кислоты максимальная степень набухания за 4 ч отмечена у КМЦМК0,47 и составляет 19.6. Образец КМЦМК0,71 демонстрирует повышенную механическую устойчивость, однако степень набухания остается низкой: 1.9 через 1 ч и 2.3 через 24 ч. Такая динамика указывает на нарушение процесса сшивки либо развитие деструктивных процессов в полимерной матрице. Это связано с тем, что молочная кислота, в отличие от лимонной и яблочной, содержит только одну карбоксильную группу, что ограничивает ее эффективность в формировании поперечных связей.

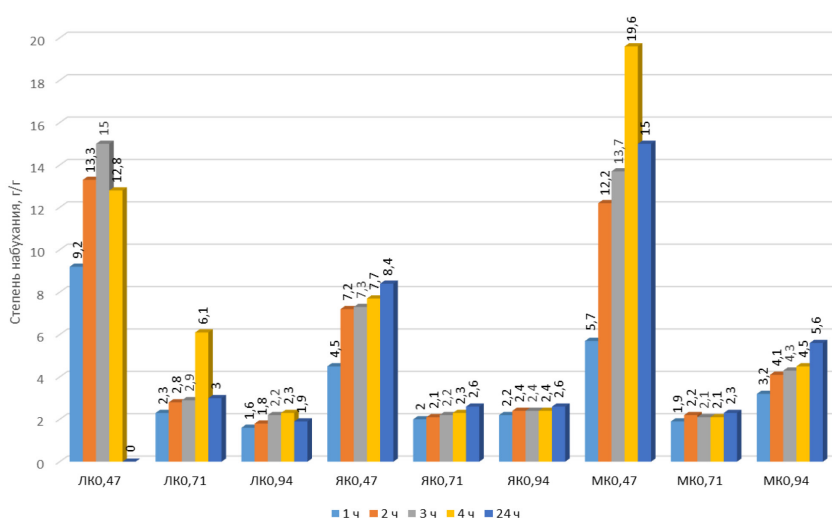


Рис. 2. Степень набухания гидрогелей на основе КМЦ (4,76%) с разной концентрацией сшивающих агентов через 1–24 ч. Обозначения на рисунке: ЛК – лимонная кислота, ЯК – яблочная кислота, МК – молочная кислота. Индексы 0,47 – 0,94 указывают концентрацию СА в % от общей реакционной массы.

Исследования показывают, что максимальная степень набухания достигается при использовании сшивающего агента в концентрации 0.41% от общей массы, что согласуется с литературными данными. Однако такие гидрогели обладают низкой механической прочностью, что ограничивает их практическое применение. Для практического применения оптимальной является концентрация 0.71%, при этом предпочтительна яблочная кислота, обеспечивающая достаточную устойчивость гидрогелей при механических воздействиях и длительном контакте с водой.

Таким образом, увеличение концентрации сшивающего агента приводит к снижению степени набухания и росту механической устойчивости гидрогелей. Образцы на основе лимонной кислоты характеризуются высокой скоростью водопоглощения, однако быстро теряют механическую стабильность, что ограничивает их применение временем экспозиции до 3 ч. Гидрогели, полученные с использованием яблочной кислоты, демонстрируют оптимальное сочетание водопоглощающих свойств и структурной устойчивости, что делает их предпочтительными для длительного применения в водной среде. Образцы с молочной кислотой занимают промежуточное положение, сочетая способность к значительному набуханию с умеренной устойчивостью к растворению, что обеспечивает им универсальность в технологических процессах, где требуется баланс между водопоглощением и механической прочностью.

Степень набухания гидрогелей на основе КМЦ и сшивающих агентов с использованием минеральных кислот. Введение ортофосфорной кислоты в реакционную систему приводит к увеличению степени набухания гидрогелей на ранних этапах за счет растворения полимерной матрицы, а не истинного набухания (рис. 3). Образцы с более высоким содержанием сшивающего агента обладают повышенной структурной устойчивостью, однако общая стабильность материала остается низкой.

При использовании соляной кислоты наблюдается аналогичная картина, не способствующая улучшению свойств гидрогелей (см. электронное приложение).

Гидрогели, полученные с использованием минеральных кислот в исследуемых концентрациях, не подходят для практического применения из-за разрушительного воздействия кислот на полимер. Хлороводородная кислота значительно снижает прочность материала, ортофосфорная – оказывает менее выраженный негативный эффект.

Добавление глицерина увеличивает водопоглощение в первые 4 ч, однако через сутки степень набухания совпадает с показателями немодифицированных образцов.

Структурно-морфологические характеристики и водопоглощение лиофилизированных материалов. Процесс лиофилизации способствует интенсификации сушки гидрогелей и приводит к формированию объемной пористой структуры с высокой степенью набухания. Установлена зависимость между площадью поверхности сосуда для лиофилизации и механической устойчивостью образцов: увеличение площади поверхности обеспечивает более равномерное удаление влаги и повышает прочность гидрогеля. Так, гидрогель, высушенный в бюксе, теряет устойчивость через 15 мин пребывания в водной среде, в стакане – через 40 мин, а в чашке Петри – только через 150 мин. Таким образом, механическая нестабильность и повышенная растворимость гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы после лиофильной сушки обусловлены формированием крупнопористой, менее плотной структуры вследствие замораживания и последующей сублимации воды. В то же время сушка на воздухе или в сушильном шкафу способствует сохранению более плотной и прочной структуры гидрогеля.

Гелевая фракция полученных гидрогелей. Процесс определения гелевой фракции (GF) проводился на образцах гидрогелей, нарезанных в виде прямоугольных пластин массой 0.5 ± 0.05 г. Для систем с высокой дисперсностью применялось центрифугирование с целью максимального удаления несвязанной жидкости. Результаты представлены на рисунке 4 (см. также электронное приложение, рис. 4).

Как следует из полученных данных, образцы с концентрациями сшивающих агентов 0.71 и 0.94% характеризуются значительно более высокой устойчивостью к растворению в воде по сравнению с образцами с меньшим содержанием сшивающих агентов. Это связано с увеличением степени сшивки полимерной матрицы, что способствует формированию прочной трехмерной сетчатой структуры и улучшению механических свойств гидрогелей. Повышенная устойчивость обусловлена образованием плотной полимерной сети, снижающей растворимость и обеспечивающей сохранение структурной целостности материала в различных условиях эксплуатации. Таким образом, использование сшивающих агентов в концентрациях 0.71 и 0.94% является эффективной стратегией повышения стабильности гидрогелей, что расширяет их потенциал для применения в областях, требующих долговременной эксплуатационной стабильности.

Рис. 3. Степень набухания гидрогелей на основе КМЦ (4.76%) с разной концентрацией сшивающих агентов через 1–24 ч. Обозначения на рисунке: ЛК – лимонная кислота, ЯК – яблочная кислота, МК – молочная кислота. Индексы 0.47, 0.94 указывают концентрацию СА в % от общей реакционной массы. Концентрация ортофосфорной кислоты 0.15% от общей массы

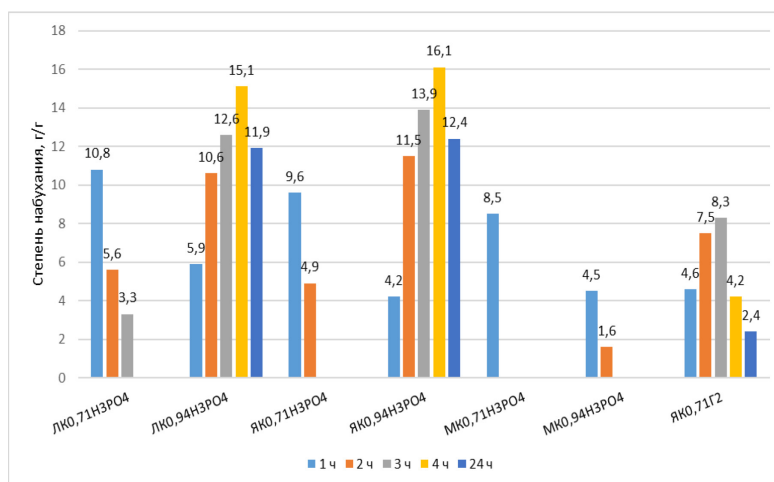
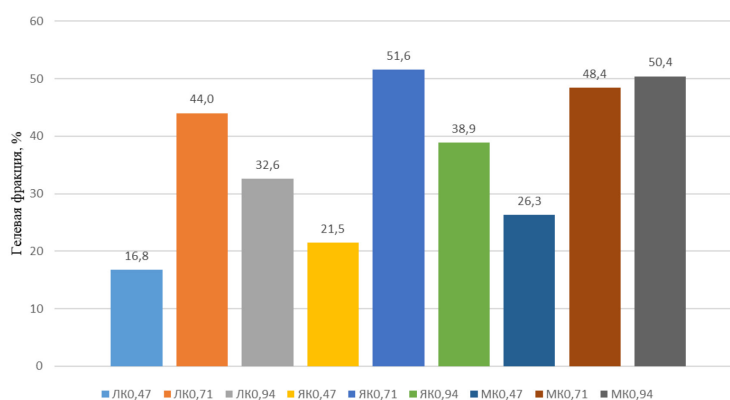


Рис. 4. Гелевая фракция гидрогелей на основе КМЦ с добавлением различных концентраций сшивающих агентов от общей массы после 5 сут. нахождения в воде. Обозначения на рисунке: ЛК – лимонная кислота, ЯК – яблочная кислота, МК – молочная кислота



Введение хлороводородной и ортофосфорной кислот в систему привело к значительному снижению гелевой фракции образцов (см. электронное приложение). Наиболее ярко это влияние проявилось при добавке в качестве сшивающего реагента яблочной кислоты в концентрации 0.71%. Гелевая фракция у образца, полученного с добавлением хлороводородной кислоты, снизилась до 24.2%, по сравнению с образцом, полученным без хлороводородной кислоты (51,6%). Аналогичная тенденция наблюдалась и для других образцов, с приблизительно двукратным снижением гелевой фракции, что связано с протеканием кислотного гидролиза. Введение ортофосфорной кислоты вызвало менее выраженное снижение, что указывает более слабый процесс гидролиза в ее присутствии. Полученные на данном этапе результаты демонстрируют отсутствие четких закономерностей. Для более полного понимания процессов необходимы дополнительные исследования с расширенным диапазоном условий.

Введение глицерина в количестве 1.86% от общей массы компонентов повышает эластичность материала, но одновременно снижает гелевую фракцию с 51.6 до 25.5% из-за пластифицирующего эффекта и увеличения подвижности макромолекул, что уменьшает эффективность сшивания.

Сорбционная емкость полученных гидрогелей. Перед исследованием сорбционной емкости механически стабильных и оптимальных по ряду характеристик образцов проводили измерения гелевой фракции (GF) через 5 сут. и водопоглощения через 24 ч для уточнения их свойств. Для эксперимента использовали образцы массой 0.1 г, которые после определения характеристик погружали в растворы метиленового синего (МС) и конго красного (КК) при температуре 37 °С на заданный промежуток времени. Остаточная концентрация красителей в растворах определялась методом УФ-спектрофотометрии с использованием калибровочного графика (см. электронное приложение), построенного по зависимости оптической плотности от концентрации сорбата.

Анализ данных (табл. 2) показал зависимость сорбционной способности гидрогелей от гелевой фракции (GF). Увеличение GF с 44% до 74% сопровождается ростом сорбционной емкости с 9.3 до 9.8 мг/г и степени извлечения (R) с 97.2 до 99.8%. Кинетика сорбции свидетельствует, что основная часть абсорбции

происходит в первые 3 ч. Через 24 ч растворы с образцами ЛК0,71 и ЯК0,71 практически полностью обесцвечиваются, при этом остаточная концентрация МС составляет 0.04 и 0.06 мг/л соответственно, а для образца ЯК0,94Н₃РО₄ – 0.56 мг/л. Для состава ЛК0,71 снижение концентрации МС с 20 до 0.04 мг/л за 24 ч хорошо описывается кинетической моделью псевдовторого порядка.

Десорбция сорбированного МС была исследована путем погружения насыщенных гидрогелей в фосфатно-буферный раствор (рН=7.4). За 24 ч десорбция составила от 53 до 65% в зависимости от состава, что указывает на возможность контролируемого высвобождения сорбата и перспективность гидрогелей для систем с регулируемой десорбцией [18, 19].

Сорбция конго красного (КК) практически не наблюдается (табл. 3): концентрация красителя снижалась незначительно – с 24.9 до 24.3–24.8 мг/л в первый час и до 24,1 мг/л через 24 ч, что свидетельствует о медленной кинетике адсорбции и преимущественно поверхностном характере взаимодействия. Незначительное повышение концентрации для некоторых образцов может быть связано с частичным растворением гидрогеля. Такая низкая сорбционная активность, очевидно, связана с размером молекул красителей: длина молекулы КК составляет 2.6–2.8 нм, тогда как МС – 1.43 нм, при схожей ширине (0.5–0.7 нм). Это указывает, с одной стороны, на преимущественно поверхностную адсорбцию КК без проникновения в пористую структуру гидрогелей, с другой – достаточно плотная упаковка геля не позволяет большим молекулам КК проникнуть в глубь геля [20].

Таким образом, сорбционные свойства гидрогелей на основе КМЦ зависят от структуры и состава, что определяет их эффективность при очистке растворов красителей и возможности использования в системах контролируемого высвобождения [18].

Реологический анализ гидрогеля на основе карбоксиметилцеллюлозы, модифицированного лимонной кислотой. Для понимания кинетики структурообразования и температурной зависимости реологических свойств в процессе синтеза гидрогеля состава КМЦ4,73ЛК0,71 проведены реологические исследования реакционной смеси. На рисунке 5 приведено изменение динамической вязкости от температуры (скорость изменения температуры – 1°/мин) при скорости сдвига 400 с⁻¹.

Согласно данным рисунка 5, при повышении температуры реакционной смеси с 20 до 50 °С (синяя кривая) динамическая вязкость снижается с 0,125 до 0,064 Па·с, что связано с увеличением подвижности макромолекул и снижением сопротивления потоку. При охлаждении до 20 °С вязкость возвращается к 0.126 Па·с, образуя выраженную петлю гистерезиса, указывающую на термообратимые структурные изменения в полимерной сетке. Это связано с обратимой реорганизацией водородных связей и конформационными переходами макромолекул КМЦ, что важно для контроля процесса синтеза и получения материала с заданными свойствами.

Анализ изменения вязкости реакционной смеси при постоянной скорости вращения 400 с⁻¹ (рис. 6) предоставил важные данные о процессе структурообразования. Начальная динамическая вязкость составляла 0,078 Па·с. В течение первых приблизительно 1000 сек наблюдается экспоненциальное снижение вязкости, после чего темп изменения замедляется, и система выходит на стационарное значение около 0,064 Па·с приблизительно через 25 мин от начала реакции.

Таблица 2. Результаты исследования сорбционных свойств гидрогелей на основе КМЦ (4.76%) с добавлением лимонной, яблочной кислот в водном растворе метиленового синего (МС) с концентрацией 20 мг/л

| Образец | GF, % | α (г/г) за 24 ч | Концентрация МС (мг/л) в воде после сорбции через | | | СЕ, мг/г | R, % | Доля МС, перешедшего в буферный раствор за 24 ч, % |
|--------------------------------------|-------|------------------------|---|-----|------|----------|------|--|
| | | | 1 ч | 3 ч | 24 ч | | | |
| ЛК0,71 | 74 | 7.6 | 3.5 | 1.5 | 0.04 | 9.8 | 99.8 | 53 |
| ЯК0,71 | 53 | 3.2 | 4.3 | 1.6 | 0.06 | 9.5 | 99.7 | 58 |
| ЯК0,94Н ₃ РО ₄ | 44 | 6.4 | 6.4 | 3.1 | 0.56 | 9.3 | 97.2 | 65 |

Таблица 3 – Результаты исследования сорбционных свойств гидрогелей на основе КМЦ (4.76%) с добавлением яблочной, молочной кислот в растворе конго красного (КК) с концентрацией 24,90 мг/л

| Код образца | GF, % | α за 24 ч, % | Концентрация МС (мг/л) в воде после сорбции через | | |
|-------------|-------|---------------------|---|------|------|
| | | | 1 ч | 3 ч | 24 ч |
| ЯК0,71 | 53 | 3.2 | 24.3 | 24.7 | 24.1 |
| МК0,94 | 47 | 5.6 | 24.8 | 25.3 | 25.2 |

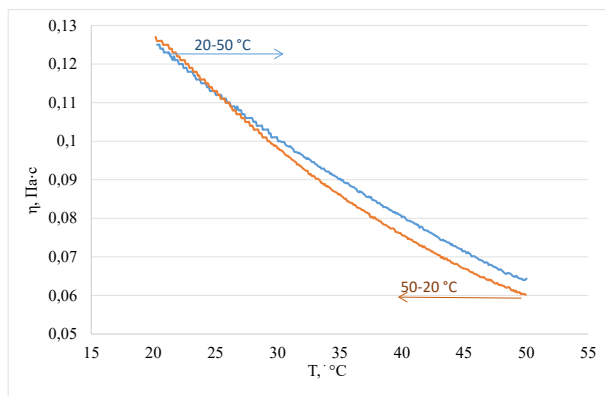


Рис. 5. Температурная зависимость динамической вязкости реакционной смеси для образца КМЦ4,73ЛК0,71



Рис. 6. Изменение динамической вязкости реакционной смеси в процессе синтеза гидрогеля КМЦ4,73ЛК0,71 во времени при постоянной скорости сдвига 400 с^{-1} при 50 °C

Снижение вязкости в процессе синтеза гидрогеля связано с разрушением ассоциатов макромолекул под сдвиговым напряжением, гомогенизацией смеси и растворением компонентов. Кроме того, динамика вязкости отражает кинетику реакции: на начальном этапе формируются крупные, но менее прочные агрегаты, которые затем преобразуются в более компактную и устойчивую сетку, влияя на реологические свойства системы.

Полученные результаты согласуются с данными исследований [21], которые показали, что степень сшивки КМЦ лимонной кислотой существенно влияет на реологические свойства получаемых гидрогелей. Авторы отмечали аналогичное снижение вязкости при повышении температуры для образцов со степенью замещения 0,7–0,9. Сравнение с работой [22] демонстрирует, что наши образцы в процессе синтеза показывают высокую начальную вязкость ($0,125 \text{ Па} \cdot \text{с}$), что может свидетельствовать о высокой концентрации полимера и потенциально более плотной сшитой структуре формируемого гидрогеля по сравнению с некоторыми аналогами.

Таким образом, комплексный анализ температурной и временной зависимости вязкости реакционной смеси позволил выявить термообратимые изменения в формирующейся полимерной сети и динамику структурообразования.

Исследование прочностных характеристик при растяжении гидрогелевых материалов. Анализ механических свойств гидрогелевых пленок на основе КМЦ, сшитых гидроксикарбоновыми кислотами (ЛК, ЯК, МК) в концентрациях 0,47–0,94%, показал (табл. 4), что тип сшивающего агента существенно влияет на прочность при растяжении σ , при этом эффективность сшивки возрастает в порядке: $\text{МК} > \text{ЯК} > \text{ЛК}$.

Концентрационные зависимости показали, что прочность при растяжении (σ) систем с ЯК и МК положительно коррелирует с концентрацией сшивающего агента. Максимальный прирост σ (80,7%) зафиксирован для МК при увеличении концентрации с 0,71 до 0,94%, что связано с высокой реакционной способностью МК благодаря меньшему стерическому объему. Относительное удлинение (ϵ , показатель пластичности) зависит немонотонно, особенно для МК: максимальное ϵ (18,96%) при 0,71%, резкое снижение до 5,2% при 0,94% связано с переходом материала в хрупкое состояние из-за избыточной плотности сшивки.

Таблица 4 – Результаты исследования прочности при растяжении

| Образец | Толщина, мкм | Прочность при растяжении σ , МПа | Относительное удлинение ϵ , % |
|---------------|--------------|---|--|
| КМЦ4,76ЛК0,47 | 0.331 | 9.7 | 1.2 |
| КМЦ4,76ЛК0,71 | 0.287 | 9.4 | 4.3 |
| КМЦ4,76ЛК0,94 | 0.315 | 11.4 | 3.6 |
| КМЦ4,76ЯК0,47 | 0.294 | 13.0 | 2.6 |
| КМЦ4,76ЯК0,71 | 0.323 | 14.2 | 3.0 |
| КМЦ4,76ЯК0,94 | 0.339 | 15.1 | 2.1 |
| КМЦ4,76МК0,47 | 0.250 | 16.0 | 17.4 |
| КМЦ4,76МК0,71 | 0.341 | 19.2 | 19.0 |
| КМЦ4,76МК0,94 | 0.368 | 28.9 | 5.2 |

Наиболее привлекательными с точки зрения механических свойств являются продукт с добавкой МК: с содержанием МК 0.94%, обладающей максимальной прочностью при растяжении (28,9 МПа) и низкой пластичностью (5,2%), а также с содержанием МК 0.71%, характеризующийся оптимальным балансом прочности (19,2 МПа) и пластичности (19,0%). Гидрогели с добавкой ЯК демонстрирует средние характеристики, а гидрогели с ЛК имеют наименьшие показатели прочности при растяжении и относительного удлинения.

Толщина пленок (0,250–0,368 мкм) не влияет статистически значимо на механические свойства, подтверждая преимущество химического состава и структуры сетки над геометрией.

В исследовании гидрогелей КМЦ, сшитых лимонной кислотой [23], сообщалось о прочности при растяжении 8–15 МПа при концентрациях сшивающих агентов, сходных с нашей работой, что совпадает с нашими данными для системы КМЦ-ЛК ($\sigma < 11,4$ МПа). Авторы также отмечали ограничения механических свойств из-за неполного взаимодействия лимонной кислоты с полимерной матрицей. Исследования по гидрогелям КМЦ [24], модифицированным различными поликарбоновыми кислотами, показали, что молекулярная структура и размер сшивающего агента критически влияют на плотность сетки и механические свойства. Наши данные о превосходстве молочной кислоты (МК > ЯК > ЛК) подтверждают выводы авторов о более эффективной сшивке менее объемных молекул.

ИК-спектроскопическое исследование гидрогелей на основе КМЦ. ИК-спектроскопия образцов выявила характерные области поглощения. В диапазоне 3570–3125 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания ОН-групп, участвующих в водородных связях. Колебания 2940–2860 см⁻¹ соответствуют связям С-Н в метиновых и метиленовых группах (2923 см⁻¹ – асимметричные, 2853 см⁻¹ – симметричные валентные колебания метиленовых групп), обусловленные их высокой концентрацией.

Поглощение при 1718 см⁻¹ свидетельствует об образовании сложноэфирной связи С=О. В спектре чистого КМЦ этот сигнал отсутствует, поскольку карбонильные группы представлены карбоксилатами (–COO⁻) с полосами в 1600–1550 и 1400–1350 см⁻¹. Таким образом, появление сигнала при 1718 см⁻¹ подтверждает сшивку, а не наличие исходных карбонильных групп.

В области 1420–1260 см⁻¹ (сигнал при 1264 см⁻¹) наблюдаются деформационные колебания С-О-Н и асимметричные валентные колебания связи С-О в карбоксильной группе. Широкая полоса 1200–1000 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям С-О спиртовых фрагментов и деформационным колебаниям О-Н; сигнал при 1152 см⁻¹ обусловлен асимметричными валентными колебаниями С-О-С эфирного мостика. Интенсивность и ширина полосы связаны с большим количеством гидроксильных групп.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о протекании реакции этерификации и образование целевых продуктов.

Направления химического взаимодействия карбоновых кислот с КМЦ. На основании проведенных исследований можно высказать предположение о химизме протекающих процессов. Основное направление химического взаимодействия при образовании полученных продуктов обусловлено реакцией этерификации между карбоксильными группами полифункционального сшивающего агента (молочной, яблочной или лимонной кислот) и свободных гидроксильными группами карбоксиметилцеллюлозы. В ходе данного процесса формируются сложноэфирные связи, выполняющие функцию поперечных сшивок и обеспечивающие образование трехмерной сетчатой структуры (рис. 7). На рисунке показаны лишь некоторые возможные направления химических превращений.

Наиболее реакционноспособной гидроксильной группой в структуре целлюлозы, а следовательно, и в незамещенных положениях КМЦ, является группа при С-2 атоме глюкопиранозного остатка (наряду с С-6). Влияние соседних групп может модулировать ее реакционную способность, определяя преимущественное участие в реакции сшивки.

Согласно литературным данным [25, 26], предложенные направления протекания химических реакций карбоновых кислот с КМЦ являются наиболее вероятными в условиях проведения синтеза и подтверждаются вышеописанными результатами.

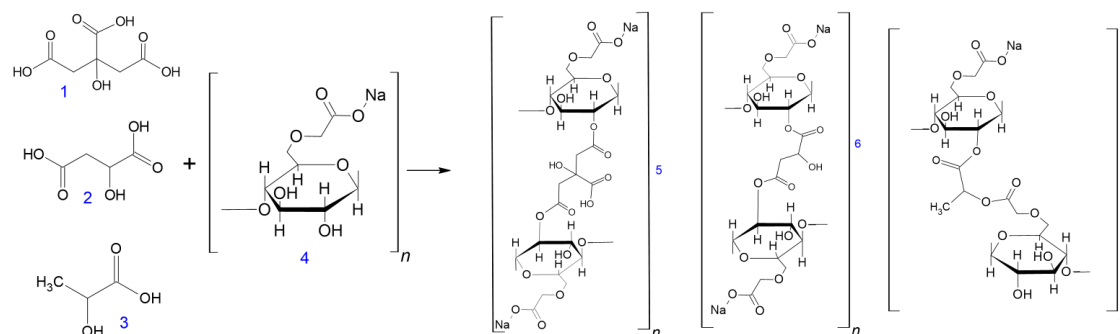


Рис. 7. Возможные продукты (5–7) реакции сшивания полимерных цепей КМЦ (4) и карбоновыми кислотами: лимонной кислотой (1), яблочной кислотой (2) и молочной кислотой (3)

Заключение

Синтезированы образцы гидрогеля на основе КМЦ с разными типами и концентрациями сшивающего агента (лимонная, яблочная и молочная кислоты). Показано, что наиболее устойчивые гели, обладающие наилучшими характеристиками, получены при концентрации в реакционной системе: КМЦ – 4,76%, сшивающий агент – 0,71%. При этом наилучшую стабильность обеспечивает яблочная кислота. Степень набухания варьирует от 2,1 до 19,6 г/г (4 ч) и от 0 до 15 г/г (24 ч), что позволяет регулировать сорбционную способность. Установлена обратная зависимость между концентрацией сшивающего агента и набуханием. Гелевая фракция у полученных образцов изменяется в интервале 16,8–51,6%. Гидрогели селективно сорбируют метиленовый синий и не сорбируют конго красный; сорбционная способность растет с увеличением гелевой фракции. Реологические исследования показали термообратимость и гистерезис, что свидетельствует о структурной реорганизации.

Список литературы

1. Kozani P.S., Kozani P.S., Hamidi M., Okoro O.V., Eskandani M., Jaymand M. Polysaccharide-based hydrogels: properties, advantages, challenges, and optimization methods for applications in regenerative medicine // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2022. Vol. 71, no. 17. Pp. 1319–1333. <https://doi.org/10.1080/00914037.2021.1962876>
2. Md. Mahamudul Hasan Rumon, Anwarul Azim Akib, Stephen Don Sarkar, Md. Abu Rayhan Khan, Md. Mosfeq Uddin, Dina Nasrin, Chanchal Kumar Roy. Polysaccharide-Based Hydrogels for Advanced Biomedical Engineering Applications // *ACS Polym. Au*. 2024. Vol. 4, no. 6. Pp. 463–486. <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.4c00028>
3. Huaqian Xue, Cong Zhu, Yifan Wang, Qiancheng Gu, Yunyuan Shao, Anqi Jin, Xiaofen Zhang, Lanjie Lei, Yongliang Li. Stimulus-responsive cellulose hydrogels in biomedical applications and challenges // *Materials Today Bio*. 2025. Vol. 32. 101814. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2025.101814>
4. Li Ching Wong, Cheu Peng Leh, Choon Fu Goh. Designing cellulose hydrogels from non-woody biomass // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 264. 118036. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118036>
5. Ahmed E.M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review // *Journal of Advanced Research*. 2015. Vol. 6, no. 2. Pp. 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
6. Sharma P., Sharma M., Agarwal M., Gupta R. Handmade wastepaper conversion into nanourea incorporated carboxymethylcellulose hydrogel as fertilizer release vehicle for augmenting plant growth // *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 478. 143990. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.143990>
7. Hongkun Xue, Ping Wang, Lihong Ji, Kaixuan Zhang, Shaoqin Ge, Jiaqi Tan. Polysaccharide-based hydrogels: Materials, preparation, and applications in medicine, food, adsorption, and agriculture // *Journal of Agriculture and Food Research*. 2025. Vol. 24. 102395. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2025.102395>
8. Zhao L., Zhou Y., Zhang J., Liang H., Chen X., Tan H. Natural Polymer-Based Hydrogels: From Polymer to Biomedical Applications // *Pharmaceutics*. 2023. Vol. 15. 2514. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15102514>
9. Tsianitri D.A., Mulia K., Krisanti E.A. H-PVA cross-linking mechanism prepared by freeze-thaw and annealing: optimizing gel fraction and swelling // *E3S Web of Conferences*. 2024. Vol. 503. Article 08008. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202450308008>

10. Alavi M., Nokhodchi A. An overview on antimicrobial and wound healing properties of ZnO nanobiofilms, hydrogels, and bionanocomposites based on cellulose, chitosan, and alginate polymers // Carbohydrate Polymers. 2020. Vol. 227. Pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115349>.
11. Dutta S.D., Patel D.K., Lim K.T. Functional cellulose-based hydrogels as extracellular matrices for tissue engineering // Journal of Biological Engineering. 2019. Vol. 55, №13. Pp. 1–19. <https://doi.org/10.1186/s13036-019-0177-0>.
12. Беляков Н.А. (ред.) Энтеросорбция. Л., 1991. 336 с.
13. Mohammadzadeh F., Golshan M., Haddadi-Asl V. et al. Adsorption kinetics of methylene blue from wastewater using pH-sensitive starch-based hydrogels // Scientific Reports. 2023. Vol. 13. Article 11900. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-39241-z>
14. Wong R.S.H., Dodou K. Effect of drug loading method and drug physicochemical properties on the material and drug re-lease properties of poly(ethylene oxide) hydrogels for transdermal delivery // Polymers. 2017. Vol. 9, №7. Article 286. <https://doi.org/10.3390/polym9070286>.
15. Kanafi N.M., Rahman N.A., Rosdi N.H. Citric acid cross-linking of highly porous carboxymethyl cellulose/poly(ethylene oxide) composite hydrogel films for controlled release applications // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 7. Pp. 721–731. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.067>
16. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971. 240 с.
17. Nafeesa M.K., Norizah A.R., Nurul H.R. Citric acid cross-linking of highly porous carboxymethyl cellulose/poly(ethylene oxide) composite hydrogel films for controlled release applications // Materials Today: Proceedings. 2018. Pp. 4–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.067>.
18. Li J., Mooney D.J. Designing hydrogels for controlled drug delivery // Nature Reviews Materials. 2016. Vol. 1, №12. Article 16071. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71>.
19. Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment // Environmental Chemistry Letters. 2019. Vol. 17, №1. Pp. 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
20. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochemistry. 1999. Vol. 34, №5. Pp. 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
21. Wang J., Chen L., Zhang M. Rheological properties of carboxymethyl cellulose hydrogels crosslinked with citric acid // Carbohydrate Polymers. 2019. Vol. 205. Pp. 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.087>
22. Benslimane A., Bahloul I.M., Bekkour K., Hammiche D. Thermal gelation properties of carboxymethyl cellulose and bentonite-carboxymethyl cellulose dispersions: Rheological considerations // Applied Clay Science. 2016. Vol. 132–133. Pp. 702–710. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.026>.
23. Zhang H. et al. Citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogels: synthesis and mechanical properties // Carbohydrate Polymers. 2019. Vol. 215. Pp. 322–328. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.089
24. Li M. et al. Effect of crosslinking agent molecular structure on mechanical properties of CMC-based hydrogels // Journal of Applied Polymer Science. 2020. Vol. 137, №15. Article 48542. <https://doi.org/10.1002/app.48542>.

Поступила в редакцию 30 июня 2025 г.

После переработки 8 сентября 2025 г.

Принята к публикации 9 сентября 2025 г.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <http://www.doi.org/10.14258/jcprtm.20250417817s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Финансирование

Исследование выполнено в рамках реализации Программы развития Алтайского государственного университета на 2021–2030 годы. Программа стратегического академического лидерства «Приоритет 2030», проект «Разработка способов выделения и иммобилизации метаболитов из биомассы нематофаговых грибов для создания антигельминтного ветеринарного препарата».

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Taganbekova Z.K.*, Savkin V.A., Markin V.I. OBTAINING AND STUDYING HYDROGELS BASED ON CARBOXYMETHYLCELLULOSE

Altai State University, Lenin Ave., 61, Barnaul, 656049, Russia, taganbekovaz1628@gmail.com

The physicochemical properties (pH, electrical conductivity, relative viscosity, and surface tension) of carboxymethylated wood the paper studies the synthesis of polymer hydrogels based on carboxymethyl cellulose (CMC) using citric, malic, and lactic acids as cross-linking agents. Particular attention is paid to the influence of cross-linking conditions on the formation of the hydrogel structure and changes in the rheological properties of the reaction systems during synthesis. Samples were prepared with a CMC content from 1.96 to 9.09% by weight, with cross-linking agent concentrations in the range of 0.01–0.94%. The swelling degree, gel fraction, moisture content, swelling kinetics, and sorption capacity were studied, and IR spectra reflecting the features of the cross-linking reaction were recorded. The study of the rheological characteristics made it possible to identify the relationship between the degree of cross-linking and the viscoelastic properties of the systems, which is important for monitoring the hydrogel formation process. The optimal synthesis conditions were determined to be 4.76% CMC and 0.71% cross-linking agent. Malic acid was found to be the most effective cross-linking agent, providing the greatest stability and reproducibility of the hydrogel structure. IR spectroscopy studies of the products confirmed the predicted directions of chemical transformations. The obtained results facilitate the development of methods for controlling the CMC cross-linking process to create hydrogels with desired physicochemical properties.

Keywords: hydrogels, carboxymethyl cellulose, cross-linking agents, citric acid, malic acid, lactic acid, swelling ratio, rheological properties, sorption capacity, gel fraction.

For citing: Taganbekova Z.K., Savkin V.A., Markin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 162–176. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpr.20250417817.

References

1. Kozani P.S., Kozani P.S., Hamidi M., Okoro O.V., Eskandani M., Jaymand M. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2022, vol. 71, no. 17, pp. 1319–1333. <https://doi.org/10.1080/00914037.2021.1962876>
2. Md. Mahamudul Hasan Rumon, Anwarul Azim Akib, Stephen Don Sarkar, Md. Abu Rayhan Khan, Md. Mosfeq Uddin, Dina Nasrin, Chanchal Kumar Roy. *ACS Polym. Au.*, 2024, vol. 4, no. 6, pp. 463–486. <https://doi.org/10.1021/acspoly-mersau.4c00028>.
3. Huaqian Xue, Cong Zhu, Yifan Wang, Qiancheng Gu, Yunyuan Shao, Anqi Jin, Xiaofen Zhang, Lanjie Lei, Yongliang Li. *Materials Today Bio.*, 2025, vol. 32, 101814. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2025.101814>.
4. Li Ching Wong, Cheu Peng Leh, Choon Fu Goh. *Carbohydrate Polymers*, 2021, vol. 264, 118036. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118036>.
5. Ahmed E.M. *Journal of Advanced Research*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
6. Sharma P., Sharma M., Agarwal M., Gupta R. *Journal of Cleaner Production*, 2024, vol. 478, 143990. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.143990>.
7. Hongkun Xue, Ping Wang, Lihong Ji, Kaixuan Zhang, Shaoqin Ge, Jiaqi Tan. *Journal of Agriculture and Food Research*, 2025, vol. 24, 102395. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2025.102395>.
8. Zhao L., Zhou Y., Zhang J., Liang H., Chen X., Tan H. *Pharmaceutics*, 2023, vol. 15, 2514. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15102514>.
9. Tsaniatri D.A., Mulia K., Krisanti E.A. *E3S Web of Conferences*, 2024, vol. 503, 08008. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202450308008>.
10. Alavi M., Nokhodchi A. *Carbohydrate Polymers*, 2020, vol. 227, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115349>.
11. Dutta S.D., Patel D.K., Lim K.T. *Journal of Biological Engineering*, 2019, vol. 55, no. 13, pp. 1–19. <https://doi.org/10.1186/s13036-019-0177-0>.
12. Belyakov N.A. (ed.) *Enterosorbtsiya*. [Enterosorption]. Leningrad, 1991, 336 p. (in Russ.).
13. Mohammadzadeh F., Golshan M., Haddadi-Asl V. et al. *Scientific Reports*, 2023, vol. 13, 11900. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-39241-z>
14. Wong R.S.H., Dodou K. *Polymers*, 2017, vol. 9, №7. Article 286. <https://doi.org/10.3390/polym9070286>.
15. Kanafi N.M., Rahman N.A., Rosdi N.H. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 7, pp. 721–731. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.067>
16. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primeneniye UF-, IK- i YAMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* [Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, 1971, 240 p. (in Russ.).
17. Nafeesa M.K., Norizah A.R., Nurul H.R. *Materials Today: Proceedings*, 2018, pp. 4–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.067>.
18. Li J., Mooney D.J. Designing hydrogels for controlled drug delivery // *Nature Reviews Materials*. 2016, vol. 1, №12. Article 16071. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71>.
19. Crini G., Lichtfouse E. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, vol. 17, №1, pp. 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
20. Ho Y.S., McKay G. *Process Biochemistry*, 1999, vol. 34, №5, pp. 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

* Corresponding author.

21. Wang J., Chen L., Zhang M. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 205, pp. 276-284. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.087>
22. Benslimane A., Bahlouli I.M., Bekkour K., Hammiche D. *Applied Clay Science*, 2016, vol. 132–133, pp. 702–710. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.026>.
23. Zhang H. et al. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 215, pp. 322-328. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.089.
24. Li M. et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, vol. 137, №15. Article 48542. <https://doi.org/10.1002/app.48542>.

Received June 30, 2025

Revised September 8, 2025

Accepted September 9, 2025

Сведения об авторах

Таганбекова Зарина Кайратовна – преподаватель кафедры органической химии, аспирант, taganbekovaz1628@gmail.com

Савкин Виталий Андреевич – студент, vitaliysavkin15@mail.ru

Маркин Вадим Иванович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, markin@chemwood.asu.ru

Information about authors

Taganbekova Zarina Kairatovna – Lecturer in the Department of Organic Chemistry, graduate student, taganbekovaz1628@gmail.com

Savkin Vitaly Andreevich – student, vitaliysavkin15@mail.ru

Markin Vadim Ivanovich – Associate Professor of the Department of Organic Chemistry, Candidate of Chemical Sciences, markin@chemwood.asu.ru