

УДК 544.773.432:547.458.82

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И РАЗЛИЧНЫХ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

© *З.К. Таганбекова*, Д.А. Балинт, В.И. Маркин*

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

В работе представлены результаты исследования по получению и характеристике гидрогелей на основе крахмала, сшитых различными реагентами: молочной кислотой, малеиновым и фталевым ангидридами. Цель работы – изучение влияния типа и концентрации сшивающего агента, а также продолжительности синтеза на физико-химические и функциональные свойства гидрогелей. В ходе эксперимента синтезировано 16 образцов, для которых определены ключевые параметры: степень набухания (от 1.18 до 1.88 г/г), гелевая фракция (63–85%), сорбционная емкость, реологические и ИК-спектроскопические характеристики. Показано, что оптимальная продолжительность синтеза для получения максимальной степени набухания составляет 2 ч. Наибольшая степень набухания и сорбционная емкость отмечены у гидрогелей, сшитых фталевым ангидридом, а также подтверждена их способность к контролируемому высвобождению сорбированных веществ. Проведены испытания влияния гидрогелей на всхожесть и морфологические показатели проростков пшеницы сорта «Алтайская 70». Установлено, что гидрогели, особенно в сочетании с добавкой карбоксиметилированной древесины, способствуют увеличению всхожести, длины стебля и биомассы растений. ИК-спектроскопия подтвердила образование сложноэфирных связей в структуре гидрогелей, а реологические исследования выявили рост вязкости реакционной массы в процессе сшивки. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования крахмальных гидрогелей, модифицированных фталевым ангидридом, в сельском хозяйстве.

Ключевые слова: гидрогели, крахмал, фталевый ангидрид, малеиновый ангидрид, молочная кислота, степень набухания, реологические свойства, сорбционная емкость, гелевая фракция, карбоксиметилированная древесина.

Для цитирования: Таганбекова З.К., Балинт Д.А., Маркин В.И. Получение гидрогелей на основе крахмала и различных сшивающих агентов // Химия растительного сырья. 2026. №1. С. 158–168. DOI: 10.14258/jcprm.20260118162.

Введение

Гидрогели представляют собой трехмерные гидрофильные полимерные сети, способные впитывать большое количество воды или биологических жидкостей [1]. Они могут быть специально спроектированы с регулируемыми свойствами, такими как механическая прочность, эластичность и способность к деградации, что позволяет настраивать их функциональность под конкретные требования [1, 2].

Гидрогели находят широкое применение в различных сферах: в медицине – для изготовления гидрогелевых повязок, в сельском хозяйстве – для поддержания водного баланса и предотвращения пересыхания почвы, а также в производстве упаковочных материалов, при извлечении масла, в качестве адсорбентов тяжелых металлов и как системы доставки лекарственных средств с контролируемым высвобождением [3–6].

В последние годы значительно возрос интерес к биоразлагаемым полимерным материалам на основе возобновляемого сырья, что обусловлено необходимостью снижения экологической нагрузки от синтетических полимеров. Крахмал, как природный полисахарид, представляет собой перспективную основу для создания гидрогелей благодаря своей доступности, низкой стоимости и способности к модификации.

Крахмал – возобновляемый биополимер, широко распространен в природе и производится в мире в больших количествах для различных отраслей. Основные полисахариды, входящие в состав крахмала – амилоза, имеющая линейное строение и амилопектин с разветвленной структурой [7]. Термическая обработка может привести к желатинизации крахмала. При наличии достаточного количества воды происходит процесс набухания и частичного разрушения крахмальных гранул и незначительное растворение низкомолекулярных фракций амилозы и амилопектина. Этот процесс называется желатинизация. При этом могут образовываться

* Автор, с которым следует вести переписку.

гели, не обладающие текучестью, но обладающие одновременно некоторой эластичностью и механической прочностью. И несмотря на то, что гидрогели на основе крахмала обладают превосходной биосовместимостью, они не могут найти широкого применения, так как имеют низкую прочность и упругость [8]. Но глюкопиранозные звенья амилозы и амилопектина имеют достаточно большое свободных и доступных гидроксильных групп, что открывает перспективы для химической модификации с целью улучшения потребительских свойств, в основном за счет методов сшивки полифункциональными реагентами [9–11]. Гидрогели на основе модифицированного крахмала применяются в различных областях, например, очистка сточных вод, биомедицина, пищевая промышленность и др. [1, 2, 7].

Цель настоящего исследования – получение и исследование свойств гидрогелей на основе крахмала и различных сшивающих агентов.

Экспериментальная часть

Реагенты: крахмал картофельный (пищевой), молочная кислота 80% (Henan Jindan Lactic Acid Technology Co, Ltd, Китай), фталевый ангидрид (ч., Россия), малеиновый ангидрид (ч., Россия).

Получение гидрогелей. В основу предлагаемого метода получения гидрогелей положена методика, предложенная в работе [12]. Для синтеза гидрогелей 3–5 г крахмала диспергировали в 80 мл воды и выдерживали при 80 °С в течение 40 мин, затем охлаждали до 50 °С и при постоянном перемешивании добавляли сшивающие агенты: молочную кислоту (МК), малеиновый ангидрид (МА) или фталевый ангидрид (ФА) в количестве 0.25–0.60 г, при этом твердые компоненты предварительно растворяли с соблюдением заданного гидромодуля. Общую массу реакционной смеси доводили до 100 г. Реакцию проводили при 50 °С в течение 2 и 4 ч. Полученные продукты сушили на открытом воздухе (24–72 ч) или в сушильном шкафу при 60 °С (6 ч). Кодирование образцов имеет формат: КрХу(м₁–м₂), где: Кр – указывает на крахмальную основу гидрогеля; Х – тип сшивающего агента (МК – молочная кислота, МА – малеиновый ангидрид, ФА – фталевый ангидрид); индекс у – продолжительность синтеза, ч; м₁ – масса крахмала, г; м₂ – масса сшивающего агента, г.

Определение влажности. Определение влажности полученных образцов гидрогелей проводили на анализаторе влажности AND MX-50 (производство A&D Company, Япония). За окончательный результат определения влажности принимали среднее арифметическое значение результатов трех параллельных испытаний, вычисляемое до десятых долей процента.

Определение *степени набухания* полученных гелей, *долю гелевой фракции*, исследование *сорбционных свойств* проводили в соответствии с методиками, опубликованными в [13].

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.

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 4000–500 см⁻¹ с использованием программного обеспечения ZaIR 3.5 [14].

Исследование влияния гидрогеля на всхожесть семян пшеницы. Влияние гидрогеля на всхожесть семян пшеницы сорта «Алтайская 70» проводили в соответствии со следующей методикой: семена пшеницы сорта «Алтайская 70» массой 10 г отбирали без повреждений, добавляли выбранный гидрогель, перемешивали и сушили при 20±2 °С в течение 72 ч. В отдельном случае к смеси добавляли 5 мл 0,1% раствора карбоксиметилированной древесины сосны, полученной и подробно исследованной ранее [15]. Контрольные семена обрабатывали дистиллированной водой при тех же условиях.

Для оценки влияния гидрогелей на всхожесть семена проращивали двумя способами: на увлажненном песке и в чашках Петри на стерильной прокаленной фильтровальной бумаге. В увлажненный песок помещали семена пшеницы на глубину примерно 1 см присыпали песком и через 5 сут оценивали всхожесть, длину стебля и самого длинного корня. В чашках Петри семена размещали равномерно, поддерживали влажность, оценивая те же параметры и боковые отростки длиной более 5 мм [16, 17].

Обсуждение результатов

В ходе проведенного исследования получено 16 образцов гидрогелей на основе крахмала с различным содержанием молочной кислоты (МК), малеинового (МА) и фталевого (ФА) ангидридов в качестве связующих, с содержанием от 0.3 до 0.6% от общей реакционной массы.

Полученные бесцветные, в некоторых случаях бледно-белые гидрогели в виде гранул обладали жесткой структурой. Для всех полученных материалов определена степень набухания, а для образцов с максимальными и минимальными значениями степени набухания определена гелевая фракция, сорбционная емкость и зарегистрированы ИК-спектры. Для исследования влияния гидрогелей на всхожесть семян пшеницы «Алтайская 70» использовали образцы, обладающие наибольшей степенью набухания.

Состав реакционной смеси, а также детальные условия проведения синтеза полимерных гидрогелей приведены в таблице 1.

Степень набухания полученных гидрогелей. Согласно методике, описанной в источнике [13], было проведено исследование степени набухания синтезированных гидрогелей на основе крахмала, модифицированных различными СА. Полученные экспериментальные данные описаны в таблице 1.

Как следует из данных, представленных в таблице 1, увеличение продолжительности реакции приводит к некоторому снижению степени набухания. Особенно это факт наблюдается на образцах с молочной кислотой (например, КрМК₂(3–0.3) – 1.60 г/г при 2 ч и КрМК₄(3–0.3) – 1.51 г/г при 4 ч) и фталевым ангидридом (КрФА₂(5–0.25) – 1.75 г/г при 2 ч и КрФА₄(5–0.25) – 1.43 г/г при 4 ч). Уменьшение степени набухания при увеличении продолжительности синтеза связано с усилением сшивки полимерных цепей, что подтверждается данными из исследований по гидрогелям на основе полисахаридов [18]. При этом наиболее подходящей продолжительностью реакции с точки зрения получения образцов с максимальным значением степени набухания можно считать 2 ч. В ряде случаев увеличение продолжительности синтеза не приводит к значительному изменению степени набухания, что может быть обусловлено недостаточным содержанием сшивающего агента.

Увеличение концентрации крахмала с 3.1 до 4.6 % при сшивании молочной кислотой (МК) приводит к незначительному росту степени набухания. Повышение концентрации крахмала с 3.1 до 4.6% при сшивании фталевым ангидридом увеличивает степень набухания (КрФА₂(3–0.3) – 1.37 г/г; КрФА₂(5–0.25) – 1.75 г/г).

В случае малеинового ангидрида наблюдается обратная зависимость: повышение концентрации полисахарида приводит к снижению степени набухания (КрМА₂(3–0.3) – 1.88 г/г; КрМА₂(5–0.25) – 1.24 г/г).

Повышение концентрации сшивающего агента снижает степень набухания при использовании малеинового и фталевого ангидридов, тогда как при сшивании молочной кислотой наблюдается небольшое увеличение. Оптимальными значениями концентраций сшивающих агентов являются: 0.6% – для молочной кислоты (со степенью набухания 1.72 г/г) и 0.3% – для малеинового и фталевого ангидридов (1.88 и 1.75 г/г соответственно).

Таблица 1. Условия синтеза и степень набухания гидрогелей на основе крахмала и сшивающих реагентов

Обозначение образца	Сшивающий реагент (СА)	Концентрация реагентов от общей реакционной массы, %		Время синтеза, ч	Степень набухания, г/г
		Крахмал	СА		
КрМК₂(3–0.6)	Молочная кислота	3.1	0.6	2	1.72
КрМК₄(3–0.3)		3.1	0.3	4	1.51
КрМК ₂ (3–0.3)		3.1	0.3	2	1.60
КрМК ₂ (5–0.25)		4.6	0.3	2	1.75
КрМК ₄ (5–0.25)		4.6	0.3	4	1.60
КрМА ₂ (3–0.6)	Малеиновый ангидрид	3.1	0.6	2	1.68
КрМА ₄ (3–0.3)		3.1	0.3	4	1.46
КрМА₂(3–0.3)		3.1	0.3	2	1.88
КрМА₂(5–0.25)		4.6	0.3	2	1.24
КрМА ₄ (5–0.25)		4.6	0.3	4	1.32
КрФА ₂ (3–0.6)	Фталевый ангидрид	3.1	0.6	2	1.14
КрФА₂(3–0.3)		3.1	0.3	2	1.37
КрФА ₄ (3–0.3)		3.1	0.3	4	1.44
КрФА₂(5–0.25)		4.6	0.3	2	1.75
КрФА ₄ (5–0.25)		4.6	0.3	4	1.43
ЖК*	–	3.0	–	2	1.18

Примечание. ЖК – желатинизированный крахмал.

Использование малеинового ангидрида обеспечивает более высокую степень набухания гидрогелей по сравнению с фталевым ангидридом и молочной кислотой, однако различия остаются незначительными.

Для дальнейших исследований были отобраны образцы с максимальными и минимальными значениями степени набухания, чтобы оценить долю значения гелевой фракции и сорбционные свойства.

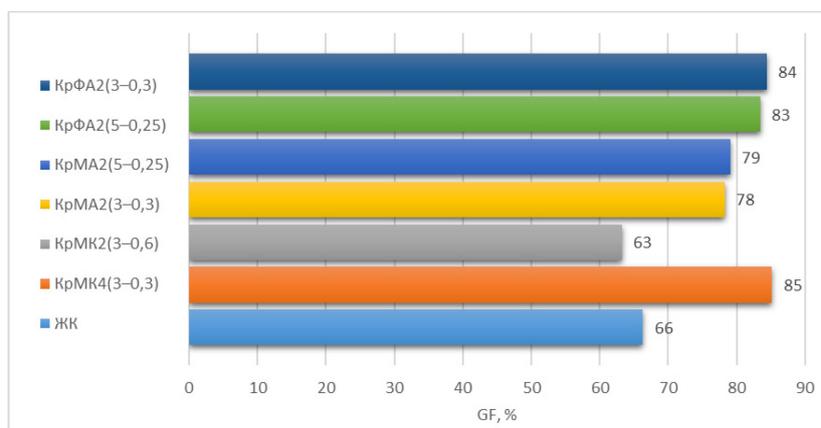
Гелевая фракция полученных гидрогелей. Гелевую фракцию (GF) полученных образцов определяли по методике, описанной выше. Результаты представлены на рисунке 1.

Гелевая фракция является ключевым параметром, определяющим долю нерастворимой части гидрогеля, формируемой трехмерной сшитой сетью полимеров [19]. Анализ экспериментальных данных показывает значительное варьирование этого показателя для различных образцов. Например, для образца КрМК₄(3–0.3) гелевая фракция составляет 85%, что свидетельствует о высокой степени сшивки, низкой растворимости и устойчивости в водной среде. Напротив, у образца КрМК₂(3–0.6) гелевая фракция равна 63%, что указывает на более рыхлую структуру и большую частичную растворимость.

Гелевая фракция напрямую отражает плотность поперечных сшивок внутри гидрогеля: чем выше этот показатель, тем плотнее и стабильнее полимерная сетка, эффективнее удерживающая воду в связанном состоянии и менее склонная к растворению. При низкой гелевой фракции сеть менее плотная и содержит больше макропор, поэтому поглощается большая масса воды, но существенная ее часть слабо связана и может легко высвободиться при физическом или механическом воздействии. Для примера: при более высокой плотности сшивок (КрМК₄(3–0.3), 85%) степень набухания ниже (1.51 г/г), а при более рыхлой сети (КрМК₂(3–0.6), 63%) степень набухания увеличивается (1.72 г/г).

Значение гелевой фракции, равное 66% для желатенизированного крахмала, подтверждает, что даже без специальных химических сшивающих агентов полисахарид способен формировать гелеподобную структуру в воде за счет физического удержания крахмалом водой. При этом удержание воды происходит преимущественно за счет физических (не химических) взаимодействий, что отличает такой «гель» по механической стабильности от химически сшитых гидрогелей.

Рис. 1. Значения гелевой фракции (GF), % полученных гидрогелей



Сорбционная емкость полученных гидрогелей. Определение сорбционной емкости (СЕ) проводилось в соответствии с методиками, описанными выше. Десорбцию метиленового синего (МС) исследовали только на образцах с максимальной сорбционной емкостью в каждой серии, соответствующей конкретному сшивающему агенту. Результаты значений сорбции и десорбции МС гидрогелей представлены в таблице 2.

Желатенизированный крахмал (ЖК) характеризуется наивысшей сорбционной емкостью (0.71 мг/г) и эффективностью удаления (71.7%). Это обусловлено его крупнопористой структурой, которая обеспечивает легкое впитывание и быстрое высвобождение жидкости. Наличие широких пор способствует значительному неконтролируемому высвобождению (95.9%), что указывает на необходимость модификации ЖК для стабилизации структуры.

Гидрогели на основе крахмала, сшитые молочной кислотой (МК), демонстрируют средние значения сорбционной емкости и эффективности удаления. Образец КрМК₂(3–0.6) обладает сорбционной емкостью 0.52 мг/г и эффективностью 50.7%, что свидетельствует о достаточно широкой пористой структуре, обеспечивающей хорошее впитывание и отдачу метиленового синего. В сравнении, образец КрМК₄(3–0.3) с более низкими показателями (0.22 мг/г и 25.0%) имеет более узкую пористость, что снижает сорбционную активность.

Таблица 2. Сорбционно-десорбционные свойства гидрогелей при сорбции метиленового синего в водном растворе и десорбции в буферном растворе (24 ч)

Название образца	Количество СА на 1 моль крахмала, моль	Степень набухания, г/г	СЕ, мг/г	R, %	Доля МС, перешедшего в раствор, %
КрМК ₂ (3–0.6)	0.330	1.72	0.52	50.7	29.2
КрМК ₄ (3–0.3)	0.170	1.51	0.22	25.0	–
КрМА ₂ (3–0.3)	0.170	1.88	0.42	39.9	16.0
КрМА ₂ (5–0.25)	0.083	1.32	0.22	22.0	–
КрФА ₂ (5–0.25)	0.056	1.75	0.53	53.0	36.2
КрФА ₂ (3–0.3)	0.100	1.44	0.13	13.6	–
ЖК	–	1.18	0.71	71.7	95.9

Примечание. СА – сшивающий реагент; СЕ – сорбционная емкость; МС – метиленовый синий; R – степень извлечения сорбата.

Образец КрМА₂(3–0.3), модифицированный малеиновым ангидридом, демонстрирует более высокую сорбционную емкость (0.42 мг/г) и эффективность удаления (39.9%) по сравнению с КрМА₂(5–0.25) (0.22 мг/г и 22.0%). Это свидетельствует о том, что параметры сшивки с меньшей концентрацией крахмала способствуют формированию более пористой структуры, улучшая доступность для сорбции.

Для гидрогелей, сшитых фталевым ангидридом (ФА), образец с параметрами (5–0.25) показывает высокую сорбционную емкость (0.53 мг/г) и эффективность десорбции (53%). В то же время для образца КрФА₂(3–0.3) данные показатели значительно снижаются (0.13 мг/г и 13.6%), что указывает на образование более узкопористой структуры, ограничивающей сорбцию и десорбцию вещества.

Образец КрФА₂(5–0.25) отличается наибольшим высвобождением метиленового синего (36.2%), в то время как у КрМА₂(3–0.3) этот показатель составляет 16.0%, что говорит о более эффективном удерживании красителя в матрице. Образец КрМК₂(3–0.6) занимает промежуточное положение с 29.2% высвобождения.

Таким образом, гидрогель КрФА₂(5–0.25), сшитый фталевым ангидридом, обладает максимальной сорбционной емкостью и эффективностью удаления МС, а также возможностью контролируемого высвобождения, что делают его перспективным материалом с пролонгированным действием для иммобилизации биологически активных соединений, включая лекарственные препараты и агрохимикаты.

ИК-спектроскопическое исследование полученных гидрогелей свидетельствует о присутствии в ИК-спектрах областей поглощения, характерных для гидрогелей (рис. 3).

В области 1200–1000 см⁻¹ наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям связи С–О спиртовых фрагментов и деформационным колебаниям О–Н групп, характеризующие обширное присутствие гидроксильных групп и вызывающие уширение полос. В интервале 1420–1260 см⁻¹ присутствуют деформационные колебания С–О–Н. Полоса при 1750–1600 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям карбонильных групп сложноэфирных и карбоксильных фрагментов. Интенсивность этих полос возрастает с увеличением концентрации сшивающего агента, указывая на степень сшивки. Так, например, у КрФА₂(3–0.3) интенсивность сигнала выше, чем у КрФА₂(5–0.25), аналогично и у гидрогелей, полученных с МК и МА, в том случае если смещение или изменение интенсивности сигнала не происходит, как в случае ЖК, можно предположить, что группы С–О предположительно образуют межмолекулярные водородные связи.

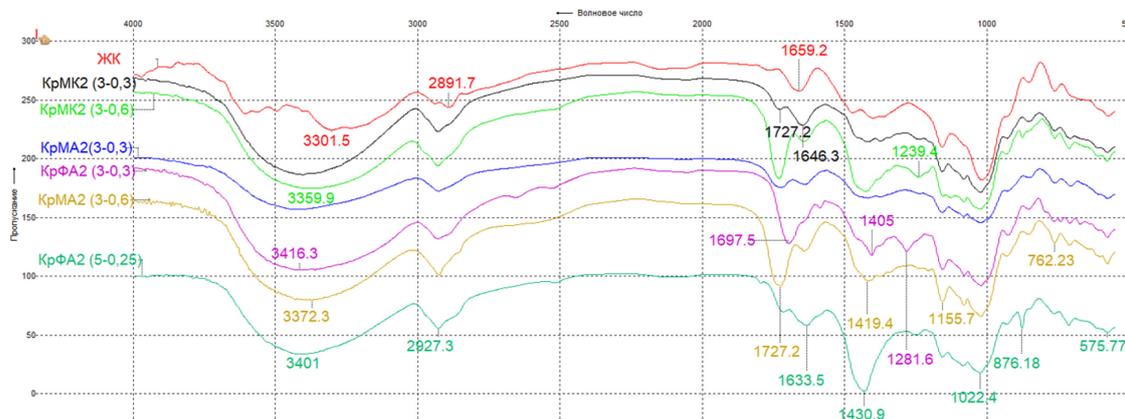


Рис. 3. ИК-спектры полученных гидрогелей

В области $2940\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ регистрируются колебания групп $-\text{CH}-$ и $-\text{CH}_2-$, а при $2950\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ – группы $\text{C}-\text{H}$ метиновых и метиленовых фрагментов крахмала. Высокая широта и интенсивность связана с обилием этих групп в структуре.

Полосы в диапазоне $3570\text{--}3125\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями OH -групп, участвующих в меж- и внутримолекулярных водородных связях.

Реология процесса получения гидрогелей. Нами изучены реологические характеристики реакционной системы в процессе синтеза образцов с наиболее высокой степенью набухания. Для этого к крахмалу добавляли сшивающий реагент непосредственно в измерительном датчике и выдерживали при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2–6 ч. Результаты представлены на рисунке 4.

Анализ реологических свойств (рис. 4) выявил влияние сшивающих агентов (СА) на структурообразование крахмала. Контрольный образец (ЖК) сохраняет постоянную вязкость, указывая на стабильную слабую гелевую структуру.

Введение СА инициирует конкурирующие процессы. При введении сшивающего реагента мы наблюдаем рост вязкости в течение реакции, что может свидетельствовать о возможном протекании реакции поперечного сшивания, приводящего к образованию пространственной сетки [20].

Эффективность сшивания зависит от природы СА. Наибольший прирост вязкости наблюдается для системы, модифицированной малеиновым ангидридом ($\text{КрМА}_2(3\text{--}0.3)$). Фталевый ангидрид ($\text{КрФА}_2(5\text{--}0.25)$) демонстрирует умеренную эффективность, вероятно, из-за стерических затруднений, связанных с наличием объемного ароматического кольца, которое может ограничивать доступ к реакционным центрам.

Наименьшее влияние на рост вязкости оказывает молочная кислота ($\text{КрМК}_2(3\text{--}0.6)$), что согласуется с ее относительно низкой реакционной способностью, по сравнению с ангидридами в реакции этерификации и слабой способностью к образованию прочных поперечных связей. Не исключено, что для данных систем (КрФА_2 и КрМК_2) наблюдаемый слабый рост вязкости также связан с недостаточной для эффективного сеткообразования концентрацией сшивающего агента.

Возможный химизм взаимодействия сшивающего агента с крахмалом. Крахмал состоит из повторяющихся звеньев $\alpha\text{-D}$ -глюкопиранозы, которые содержит по три гидроксильные группы: первичная в положении 6 и вторичные – в положениях 2 и 3. Наиболее реакционноспособными в кислой среде являются первичные гидроксильные группы, благодаря большей доступности, они легче образуют сложные эфиры. Следовательно, можно предположить, что наиболее вероятные пути протекания реакции сшивки будут происходить по первичной гидроксильной группе [21]. На основании полученных результатов по исследованию свойств продуктов реакции крахмала с различными сшивающими реагентами можно высказать предположение о возможных направлениях протекания химических превращений, которые схематично приведены на рисунке 5. Для упрощения визуализации на схеме показано только взаимодействие с C_6 , но возможна этерификация всех гидроксильных групп крахмала.

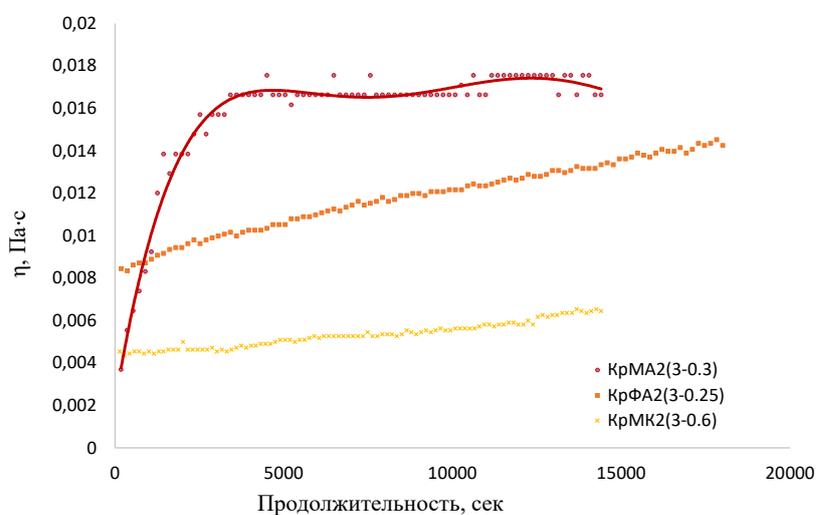


Рис. 4. Зависимость вязкости от продолжительности реакции обработки крахмала со сшивающими реагентами при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2–6 ч

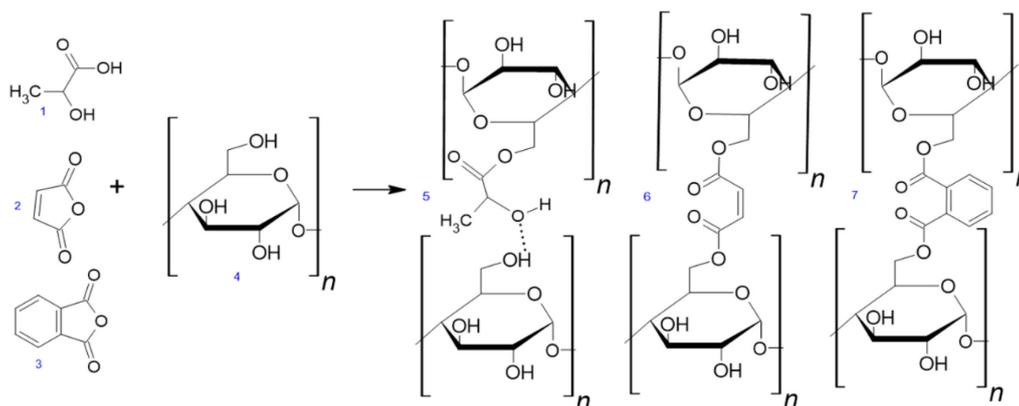


Рис. 4. Сшивка полимерных цепей крахмала (4) в 6 положении молочной кислотой (1), малеиновым ангидридом (2) и фталевым ангидридом (3)

При сшивании крахмала молочной кислотой реакция этерификации происходит преимущественно с одним звеном полисахарида, тогда как второе звено, согласно предположению, связывается посредством водородных связей (продукт 5 на рисунке 5). В случае использования малеинового и фталевого ангидридов сшивание может осуществляться с участием двух звеньев крахмала (продукты 6 и 7 на рисунке 5 соответственно).

Влияние синтезированных гидрогелей на всхожесть семян и морфологические показатели проростков. Определение росторегулирующих свойств на ложе из песка проходило в соответствии с методикой, описанной выше. Для анализа использовали гидрогели, обладающие наибольшей степенью набухания. Все данные приведены в таблице 3.

Проращивание семян пшеницы с использованием всех исследованных систем продемонстрировали более высокую всхожесть. Добавка карбоксиметилированной древесины (КМД) к гидрогелю значительно повлияла на морфологические показатели растений и в основном – в сторону увеличения относительно контроля. Максимальную эффективность продемонстрировал образец КрФА₂(5–0.25) + КМД, показав 100% всхожесть против 70% в контроле и наибольшую биомассу (+22%), особенно в надземной части (+49%). Наибольшая длина стебля (19 ± 1 см) зафиксирована у образцов КрМК₂(3–0.6) + КМД и КрФА₂(5–0.25). Использование КМД в качестве стимулятора роста описано ранее неоднократно [22–24]. При этом отмечалось, что этот реагент проявляет именно ауксиновую активность и на начальном этапе развития растений оказывает наиболее существенное влияние именно на корневую систему. В данных результатах впервые демонстрируется положительное влияние КМД в системе с гидрогелем на развитие надземной части на начальном этапе роста растений.

В целом гидрогели, полученные на основе крахмала и фталевого ангидрида, показали наилучшие результаты по всем ключевым показателям, что позволяет обратить на их внимание в дальнейших исследованиях по изучению влияния гидрогелей на рост и развитие растений.

Аналогичные исследования по изучению влияния предварительной обработки семян гидрогелями была проведена на смоченной водой фильтровальной бумаге в чашках Петри. Результаты исследований приведены в таблице 4.

Таблица 3. Всхожесть и морфологические показатели проростков пшеницы при разных условиях обработки семян в ложе из песка

Название образца	Всхожесть, %	Длина стебля, см	% относительно контроля	Число боковых корней	Длина корней, см	Масса общая, г	% относительно контроля	Масса надземной части, г	% относительно контроля
КрМК ₂ (3–0.6) + КМД	95	19±1	+58	4.9±0.2	6±1	2.78	-1	1.22	+39
КрМК ₂ (3–0.6)	80	15±5	+25	4.2±0.7	5±1	2.48	-12	0.93	+6
КрМА ₂ (3–0.3) + КМД	95	15±3	+25	4.6±0.5	6±1	2.85	+1	1.02	+16
КрМА ₂ (3–0.3)	90	13±3	+8	4.5±0.4	6±1	2.31	-18	0.82	-7
КрФА₂(5–0.25) + КМД	100	18±1	+50	4.7±0.5	7±1	3.43	+22	1.31	+49
КрФА ₂ (5–0.25)	80	19±1	+58	5.0±0.0	8±1	2.96	+5	1.10	+25
Контроль	70	12±2	–	4.5±0.6	7±2	2.82	–	0.88	–

Таблица 4. Всхожесть и морфологические показатели проростков пшеницы при разных условиях обработки семян на фильтровальной бумаге

Название образца	Всхожесть, %	Длина стебля, см	% относительно контроля	Число боковых корней	Длина корней, см	% относительно контроля	Масса общая, г	% относительно контроля
КрМК2(3–0.6) + КМД	95	10±2	-9	4.3±0.4	8±1	14	3.20	-7
КрМК2(3–0.6)	65	12±2	9	5.0±0.0	9±3	29	3.15	-9
КрМА2(3–0.3) + КМД	65	11±2	0	4.2±0.5	8±2	14	3.58	4
КрМА2(3–0.3)	70	11±2	0	4.5±0.5	6±1	-14	3.23	-6
КрФА2(5–0.25) + КМД	100	13±2	18	5.0±0.0	12±2	71	3.97	15
КрФА2(5–0.25)	65	12±2	9	4.5±0.4	6±2	-14	3.00	-13
Контроль	70	11±3	–	4.2±0.5	7±2		3.45	–

Как и при изучении всхожести и морфологических показателей на песке, образец КрФА2(5–0.25) + КМД продемонстрировал наилучшие показатели по всем измеряемым показателям, что также свидетельствует, что он является наиболее перспективным кандидатом для дальнейших исследований по получению гидрогелей для сельского хозяйства. Добавка КМД в большинстве случаев улучшает рост и развитие растений.

Заключение

Таким образом, получены гидрогели на основе крахмала и различных сшивающих реагентов (молочная кислота, малеиновый и фталевый ангидрид) в различных условиях. Степень набухания полученных образцов изменяется от 1.18 до 1.88 г/г, гелевая фракция – от 63 до 85%. Продолжительность процесса сшивки, при которой образуются продукты, обладающие наилучшими параметрами, составляет 2 ч.

Методом ИК-спектроскопии показано образование сложноэфирных связей, что свидетельствует возможных процессах сшивки. Исследование реологических свойств реакционной массы в процессе синтеза иллюстрирует повышение вязкости системы в процессе проведения реакции, что также может свидетельствовать о процессах сшивки.

Гидрогели, полученные с использованием фталевого ангидрида в качестве сшивающего реагента, продемонстрировали наивысшую сорбционную емкость и более эффективную десорбцию метиленового синего. Влияние гидрогелей на всхожесть семян зависит от условий выращивания: в песчаном грунте стимуляция роста стеблей выражена сильнее, а при проращивании на фильтровальной бумаге – развитие корней и биомассы. Максимальные ростостимулирующие эффекты показали гидрогели с фталевым ангидридом с добавкой КМД.

Полученные результаты подтверждают перспективность проведения исследований по получению гидрогелей на основе крахмала с различными сшивающими реагентами для применения в сельском хозяйстве.

Список литературы

1. Kasemsiri P., Jetsrisuparb K., Knijnenburg J. T. N., Srikhao N., Okhawilai M. Chapter 5 – Hydrogels based on natural polysaccharides // *Natural and Synthetic Hydrogels*. Ed. Narain R. Elsevier, 2025. Pp. 97–113. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-16168-1.00005-2>.
2. Li S., Yao F., Liu Q., Tang C., Zhuo Y., Dai M., Lv Q., Zhong X. Natural polysaccharide hydrogels: design, preparation, and tissue engineering applications // *Materials & Design*. 2025. Vol. 259. Article 114876. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.114876>.
3. Posocco B., Dreussi E., de Santa J. Polysaccharides for the Delivery of Antitumor Drugs // *Materials*. 2015. Vol. 8. Pp. 2569–2615. <https://doi.org/10.3390/ma8052569>.
4. Zhang Y., Zheng S.-Y., Luo D. et al. A DNA-based hydrogel that can shrink and swell in response to water // *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7. Pp. 816–820. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.180>.
5. Chamkouri H., Chamkouri M. A review of hydrogels, their properties and applications in medicine // *American Journal of Biomedical Science & Research*. 2021. Vol. 11, № 6. Pp. 485–493. <https://doi.org/10.34297/AJBSR.2021.11.001682>.
6. Xue H., Wang P., Ji L., Zhang K., Ge S., Tan J. Polysaccharide-based hydrogels: Materials, preparation, and applications in medicine, food, adsorption, and agriculture // *Journal of Agriculture and Food Research*. 2025. V. 24. Article 102395. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2025.102395>.
7. Zhang J., Liu Z., Sun J., Yao Z., Lu H. The formation and performance tuning mechanism of starch-based hydrogels // *Carbohydrate Polymers*. 2025. Vol. 350. Article 123048. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.123048>.
8. Qin Y., Wang J., Qiu C., Xu X., Jin Z. A Dual Cross-Linked Strategy to Construct Moldable Hydrogels with High Stretchability, Good Self-Recovery, and Self-Healing Capability // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2019. Vol. 67, no. 14. Pp. 3966–3980. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jafc.8b05147>.

9. Kayati F.N., Purnomo C.W., Kusumastuti Y., Rochmadi. The optimization of hydrogel strength from cassava starch using oxidized sucrose as a crosslinking agent // *Green Processing and Synthesis*. 2023. Vol. 12, no. 1. Article 20230151. <https://doi.org/10.1515/gps-2023-0151>.
10. Lu J., Gu J., Hu O., Fu Y., Ye D., Zhang X., Zheng Y., Hou L., Liu H., Jiang X. Highly tough, freezing-tolerant, healable and thermoplastic starch/poly (vinyl alcohol) organohydrogels for flexible electronic devices // *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. Vol. 9, no. 34. Pp. 18406–18420. <https://doi.org/10.1039/D1TA04336F>.
11. Zhang L., Yang C., Yan L. Perspectives on: Strategies to fabricate starch-based hydrogels with potential biomedical applications // *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 2005. Vol. 20, no. 3. Pp. 297–314. <https://doi.org/10.1177/0883911505053382>.
12. 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.
13. Таганбекова З.К., Савкин В.А., Маркин В.И. Получение и исследование гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы // *Химия растительного сырья*. 2025. №4. С. 162–176. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.20250417817>.
14. Нечипоренко А.П., Орехова С.М., Плотникова Л.В. и др. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа. Часть 2. Электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия, термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод. СПб, 2016. 182 с.
15. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Машкина Е.И. Влияние препаратов, полученных из карбоксиметилированного растительного сырья на ростовые процессы, урожайность и биохимические показатели зерна пшеницы // *Химия растительного сырья*. 2021. №2. С. 361–368. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2021029732>.
16. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести: межгосударственный стандарт. Введ. 1984-07-01. М., 2011. 25 с.
17. Елькина Е.А., Шубаков А.А., Оводов Ю.С. Влияние растительных полисахаридов на скорость прорастания семян // *Химия растительного сырья*. 2002. №2. С. 105–109.
18. Nasution H., Harahap H., Dalimunthe N.F. et al. Hydrogel and Effects of Crosslinking Agent on Cellulose-Based Hydrogels: A Review // *Gels*. 2022. Vol. 8, no. 9. Article 568. <https://doi.org/10.3390/gels8090568>.
19. 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. Article 115349. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115349>.
20. Ai Y., Jane J. Gelatinization and rheological properties of starch // *Starch – Stärke*. 2015. Vol. 67, no. 3–4. Pp. 213–224. <https://doi.org/10.1002/star.201400201>.
21. Kim Y., Jung C. Reaction Mechanisms Applied to Starch Modification for Biodegradable Plastics: Etherification and Esterification // *International Journal of Polymer Science*. 2022. Vol. 2022. Article ID 2941406. <https://doi.org/10.1155/2022/2941406>.
22. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания яровой мягкой пшеницы // *Химия растительного сырья*. 2013. №3. С. 249–253. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.1303249>.
23. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнов Н.Г. Применение инновационных препаратов Эко-Стим в качестве регуляторов роста сельскохозяйственных культур // *Химия растительного сырья*. 2016. №2. С. 145–152. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2016021296>.
24. Мальцев М.И., Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние препаратов, полученных из карбоксиметилированного растительного сырья, на рост и развитие яровой пшеницы // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета*. 2020. №12 (194). С. 39–45.

Поступила в редакцию 1 июля 2025 г.

После переработки 28 января 2026 г.

Принята к публикации 8 февраля 2026 г.

Финансирование

Исследование выполнено в рамках реализации Программы развития Алтайского государственного университета на 2021–2030 гг. 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. *, D.A. Balint, Markin V.I. PREPARATION OF STARCH-BASED HYDROGELS USING VARIOUS CROSSLINKING AGENTS

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

This study presents the results of synthesizing and characterizing starch-based hydrogels crosslinked with different reagents: lactic acid, maleic anhydride, and phthalic anhydride. The objective was to investigate the effects of crosslinking agent type and concentration, as well as synthesis duration, on the physicochemical and functional properties of these hydrogels. Sixteen samples were synthesized, and their key parameters were determined: swelling degree (1.18–1.88 g/g), gel fraction (63–85%), sorption capacity, rheological properties, and IR spectroscopic characteristics. Optimal synthesis duration for achieving maximum swelling was found to be 2 hours. The highest swelling degree and sorption capacity were observed in hydrogels crosslinked with phthalic anhydride, which also demonstrated controlled release of sorbed substances. Tests assessed the impact of these hydrogels on the germination and morphological parameters of wheat sprouts (cv. 'Altai 70'). The hydrogels, particularly when combined with carboxymethylated wood additive, enhanced germination rate, stem length, and plant biomass. IR spectroscopy confirmed the formation of ester bonds in the hydrogel structure, while rheological analysis revealed an increase in reaction mixture viscosity during crosslinking. These findings highlight the potential of phthalic anhydride-modified starch hydrogels for agricultural applications.

Keywords: hydrogels, starch, phthalic anhydride, maleic anhydride, lactic acid, swelling degree, rheological properties, sorption capacity, gel fraction, carboxymethylated wood.

For citing: Taganbekova Z.K., Balint D.A., V.A., Markin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 1, pp. 158–168. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20260118162.

References

1. Kasemsiri P., Jetsrisuparb K., Knijnenburg J. T. N., Srikhao N., Okhawilai M. Chapter 5 – Hydrogels based on natural polysaccharides. In Book: Natural and Synthetic Hydrogels. Ed. Narain R. Elsevier, 2025. Pp. 97–113. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-16168-1.00005-2>.
2. Li S., Yao F., Liu Q., Tang C., Zhuo Y., Dai M., Lv Q., Zhong X. *Materials & Design*, 2025, vol. 259, Article 114876. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.114876>.
3. Posocco B., Dreussi E., de Santa J. *Materials*, 2015, vol. 8, pp. 2569–2615. <https://doi.org/10.3390/ma8052569>.
4. Zhang Y., Zheng S.-Y., Luo D. et al. *Nature Nanotechnology*, 2012, vol. 7, pp. 816–820. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.180>.
5. Chamkouri H., Chamkouri M. *American Journal of Biomedical Science & Research*, 2021, vol. 11, № 6, pp. 485–493. <https://doi.org/10.34297/AJBSR.2021.11.001682>.
6. Xue H., Wang P., Ji L., Zhang K., Ge S., Tan J. *Journal of Agriculture and Food Research*, 2025, vol. 24, Article 102395. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2025.102395>.
7. Zhang J., Liu Z., Sun J., Yao Z., Lu H. *Carbohydrate Polymers*, 2025, vol. 350, Article 123048. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.123048>.
8. Qin Y., Wang J., Qiu C., Xu X., Jin Z. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, vol. 67, N14, pp. 3966–3980. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jafc.8b05147>.
9. Kayati F.N., Purnomo C.W., Kusumastuti Y., Rochmadi. *Green Processing and Synthesis*, 2023, vol. 12, no. 1, Article 20230151. <https://doi.org/10.1515/gps-2023-0151>.
10. Lu J., Gu J., Hu O., Fu Y., Ye D., Zhang X., Zheng Y., Hou L., Liu H., Jiang X. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, vol. 9, no. 34, pp. 18406–18420. <https://doi.org/10.1039/D1TA04336F>.
11. Zhang L., Yang C., Yan L. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2005, vol. 20, no. 3, pp. 297–314. <https://doi.org/10.1177/0883911505053382>.
12. Holnazarov B.A., Turaev H.H., Ahatov A.A. *Universum: Khimiya i Biologiya*, 2020, no. 10, pp. 37–40. (in Russ.).
13. Taganbekova Z.K., Savkin V.A., Markin V.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 162–176. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250417817>. (in Russ.).
14. Nechiporenko A.P., Orekhova S.M., Plotnikova L.V. i dr. *Spetsializirovanny praktikum po fiziko-khimicheskim metodam analiza. Chast' 2. Elektronnaya i IK-spektroskopiya otrazheniya, lyuminescentnaya i rentge-nofluorescentnaya spektroskopiya, refraktometriya, termometriya, kineticheskaya pH-metriya, indikatornyy metod*. [Specialized practical course on physicochemical methods of analysis. Part 2. Electronic and IR reflectance spectroscopy, luminescence and X-ray fluorescence spectroscopy, refractometry, thermometry, kinetic pH-metry, indicator method]. St. Petersburg, 2016. 182 p. (in Russ.).
15. Kalyuta Ye.V., Mal'tsev M.I., Markin V.I., Mashkina Ye.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 361–368. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021029732>. (in Russ.).
16. GOST 12038-84. Semena sel'skokhozyaystvennykh kul'tur. Metody opredeleniya vskhozhesti : mezhgosudarstvennyy standart. [GOST 12038-84. Agricultural crop seeds. Germination determination methods: interstate standard]. Moscow, 2011, 25 p. (in Russ.).
17. Elkina Ye. A., Shubakov A. A., Ovodov Y.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2002, no. 2, pp. 105–109. (in Russ.).
18. Nasution H., Harahap H., Dalimunthe N.F. et al. *Gels*, 2022, vol. 8, no. 9, Article 568. <https://doi.org/10.3390/gels8090568>.
19. Alavi M., Nokhodchi A. *Carbohydrate Polymers*, 2020, vol. 227, Article 115349. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115349>.

* Corresponding author.

20. Ai Y., Jane J. *Starch – Stärke*, 2015, vol. 67, no. 3–4, pp. 213–224. <https://doi.org/10.1002/star.201400201>.
21. Kim Y., Jung C. *International Journal of Polymer Science*, 2022, vol. 2022. Article ID 2941406. <https://doi.org/10.1155/2022/2941406>.
22. Kalyuta Ye.V., Mal'tsev M.I., Markin V.I., Katrakov I.B., Bazarnova N.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 249–253. <https://doi.org/10.14258/jcprm.1303249>. (in Russ.).
23. Kalyuta Ye.V., Mal'tsev M.I., Markin V.I., Katrakov I.B., Bazarnova N.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2016, no. 2, pp. 145–152. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2016021296>. (in Russ.).
24. Mal'tsev M.I., Kalyuta Ye.V., Bazarnova N.G., Markin V.I. *Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2020, no. 12 (194), pp. 39–45. (in Russ.).

Received July 1, 2025

Revised January 28, 2026

Accepted February 8, 2026

Сведения об авторах

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

Балинт Дарья Андреевна – студентка, balint02@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

Balint Daria Andreevna – student, balint02@mail.ru

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