ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.su

5

2024

УДК 678:049.167

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ГЕЛЕОБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ И РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИСАХАРИДА κ-КАРРАГИНАНА

И.И. Осовская, Е.А. Дударева

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург

За последние годы морские водоросли стали крупным источником ценных материалов, Исследования показали нерастворимость к-каррагинана в органических растворителях, но хорошую растворимость в воде и неорганических растворителях. Изучено влияние катионов щелочных металлов на гелеобразующую способность полисахарида. Исследована пленкообразующая способность к-каррагинана и выявлено время растворения пленки.

Развитие химии полимеров за последние два десятилетия привело к тому, что высокомолекулярные соединения начали с успехом использовать в медицине как конструкционные материалы — искусственные органы и ткани, покрытия, клеи и др. В наше время медицина и фармацевтика заинтересованы в исследовании свойств многих водорослей. Пока лишь несколько десятков видов водорослей из сотен разновидностей находят применение в медицине. Наиболее часто морские водоросли применяют для нормализации обменных процессов. Витаминные комплексы в составе морских водорослей быстро всасываются благодаря иоду, которым они обогащены. Клинически доказана эффективность водорослевых препаратов как радиопротекторов. Нейтрализуя образующиеся пероксидные соединения и стимулируя иммунную систему, можно добиться защиты организма от радиационного поражения. Исследование новых физико-химических свойств водорослей для большего расширения их практических приложений, безусловно, является актуальным [1-6].

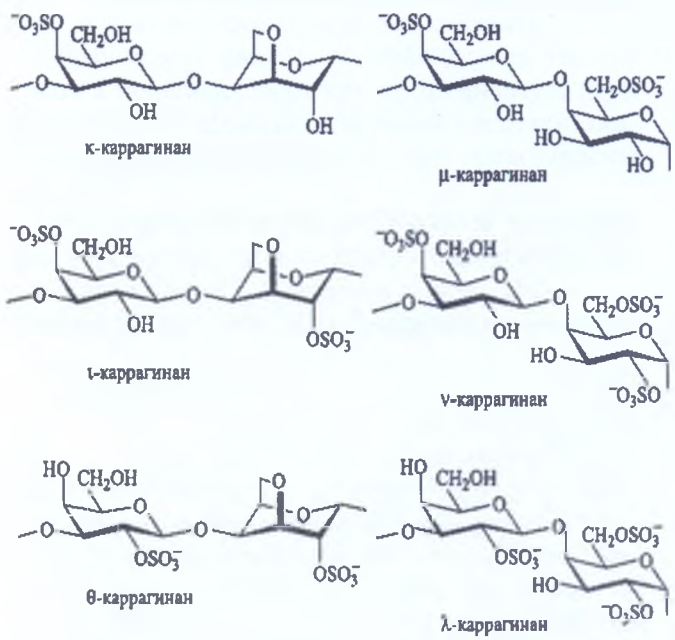

Рис. 1. Предельные структуры некоторых типов каррагинанов.

Красные водоросли стали основным источником для получения многих полисахаридов, одним из которых является каррагинан, востребованный во многих отраслях промышленности. Каррагинан – это общее название семейства полисахаридов, получаемых путем экстракции из определенных видов красных морских водорослей (*Rhodophyta*). [7]. На сегодняшний день известно более 18 разновидностей данного полисахарида с различными свойствами, обусловленными уровнями их органосульфатного замещения (рис. 1).

На протяжении многих лет каррагинан использовался в самых разных областях медицины, фармацевтики и сельского хозяйства. С появлением новых технологий были широко изучены потенциальные возможности применения каррагинана, включая инкапсуляцию, пленки/покрытия, аналоги на растительной основе и 3D/4D-печать. По мере развития биоинженерии функции каррагинана в медицине и фармацевтике расширились, продолжается исследование свойств данного природного полимера в этих областях [8].

Целью данной работы явилось получение важных физико-химических свойств к-каррагинана. В работе были поставлены следующие задачи:

– изучить пленкообразующую способность полимера;

E-mail: iraosov@mail.ru

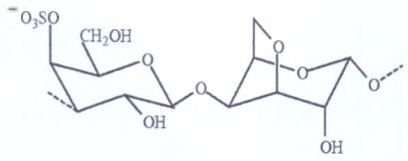

Рис. 2. Фрагмент к-каррагинана.

– обосновать гелеобразующую способность к-каррагинана;

– выявить температуру растворения пленок;

– определить температуру растворения полимера в органических и неорганических растворителях;

– изучить влияние ионов щелочных металлов на гелеобразующую способность к-каррагинана.

Объектом исследования служил каррагинан-каппа рафинированный марки KA 120R, произведенный компанией «100 стоинг» (Филиппины). Каррагинан (порошок белого цвета без запаха и вкуса) представляет собой сульфатированный галактан, состоящий из D-галактозы и 3.6-ангидро-D-галактозы. Как видно из рис. 2, фрагмент к-каррагинана состоит из одной сульфогруппы, двух гидроксильных групп и одной гидроксильной группы в 4-связанной 3.6-ангидро-α-D-галактопиранозе.

В настоящей работе были проведены исследования основных показателей к-каррагинана [9], которые выявили его высокую влагопоглощающую способность, а также зависимость свойств от температуры (табл.1).

Был проведен сравнительный анализ растворимости к-каррагинана в неорганических растворителях – воде, 0.1 н. растворе NaOH, 0.1 н. растворе HCl (пищевая индустрия основана на этих растворителях) и органических – стироле, ацетоне, ацетонитриле, хромоформе, диметилсульфоксиде (широко используемых в фармацевтической промышленности [10]). Исследования проводились при комнатной температуре и при нагревании в интервале температуры 30-80 °С.

Для измерения растворимости к-каррагинана взвешивали 1 г полисахарида и вливали 20 мл растворителя при постоянном перемешивании. Полисахарид считали растворенным в данном растворителе, если образуется истинный раствор.

Изучали также влияние хлоридов натрия, калия, кальция на гелеобразующую способность каррагинана. С этой целью на электронных весах отбирали 0.1 г навески хлорида натрия/ калия/кальция и растворяли каждую навеску в

Таблица 1. Основные физические характеристики к-каррагинана

Параметр	Значение
Влагосодержание, %	7.5
Летучесть, %	0.1
Насыпная плотность, г/см^3	0.46
Влагопоглощение, %	8.0

25 мл дистиллированной воды. Готовили 1%-ные растворы к-каррагинана объемом 50 мл. Раствор нагревали на водяной бане до температуры 80 °С, добиваясь его полного растворения. Приготовленные растворы солей вливали в 50 мл раствора полисахарида при 80 °С, а затем медленно охлаждали при комнатной температуре до помутнения – начала гелеобразования.

Для получения пленки из к-каррагинана были приготовлены 50 мл 10%-ного раствора полимера без пластификатора и с добавлением 4 мл глицерина. Растворы наливали в форму из фторопласта вместимостью 25 мл, образующиеся пузырьки воздуха удаляли прокалыванием, после чего растворы оставляли на воздухе на 48 ч до образования пленки. Изучение времени растворения пленки проводили на водяной бане в интервале температуры 30-90 °С.

Исследования растворимости к-каррагинана показали нерастворимость данного полисахарида при комнатной температуре во всех растворителях. При повышении температуры до 80 °С к-каррагинан в органических растворителях остался нерастворим вследствие регулярности структуры и способности гидроксильных групп образовывать межмолекулярные водородные связи. В воде и неорганических растворителях исследуемый полисахарид при нагревании растворялся.

На основе изучения растворимости каррагинана получена зависимость влияния времени растворения при умеренных значениях pH ($3 \le pH \le 9$) (рис. 3). Выбор pH обусловлен приме-

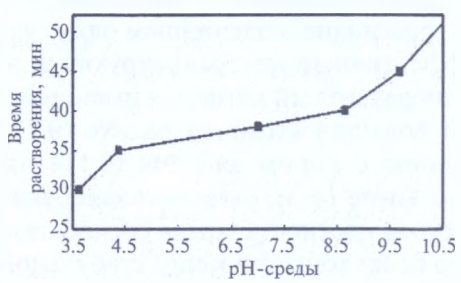

Рис. 3. Зависимость времени растворения к-каррагинана от pH среды.

Таблица 2. Гелеобразование в присутствие катионов щелочных металлов

Катионы металлов	Время гелеобразования, мин	Прочность геля
–	48	Низкая
Na^+	35	Низкая
K^+	15	Высокая
Ca^{2+}	21	Средняя

нением каррагинана в практике его использования в этом интервале pH. В промышленности в основном щелочную обработку используют для повышения гелеобразующих свойств. Как видно из рисунка, в кислой среде время растворения каррагинана соизмеримо со временем растворения при pH = 7, в то время как в щелочной среде оно увеличивается с 40 до 50 мин при pH = 9.

В щелочной среде повышается концентрация гидроксид-ионов (OH^-), которые нейтрализуют отрицательно заряженные сульфатные группы к-каррагинана, что приводит к снижению общей плотности заряда молекул каррагинана. В результате уменьшаются силы отталкивания между молекулами каррагинана, что затрудняет их разделение и растворение в растворе щелочи. Прочность определяли визуально продавливанием лопатки в гель полимера. Глубина продавливания более высокая при образовании геля в присутствие ионов калия. В табл. 2 показано влияние ионов Na^+, K^+, Ca^{2+} на время гелеобразования.

Способность к-каррагинана к образованию геля в водных растворах в присутствии катионов щелочных металлов – одно из наиболее важных физико-химических свойств этого полисахарида. Время гелеобразования и прочность гелей зависят и от концентрации полимера (в работе концентрация геля фиксирована – 1%) и от типа присутствующих в растворе катионов. Для различных катионов, вводимых в раствор полимера, время гелеобразования уменьшается от 48 до 15 мин в присутствии ионов металлов.

В к-каррагинане, содержащем одну сульфогруппу, эффективным нейтрализирующим ионом служит одновалентный катион, а именно ион K^+, имеющий большой атомный радиус (0.133 нм) по сравнению с ионом кальция (0.114 нм при кислотном числе 6), и, следовательно, меньшая поверхностная плотность заряда способствует образованию более тонкой и менее стабильной гидратной оболочки. Ион калия, обладающий слабой гидратной оболочкой, взаимодействует с отрицательно заряженными сульфогруппами и компенсирует их заряд, способствуя образованию прочного прозрачного геля.

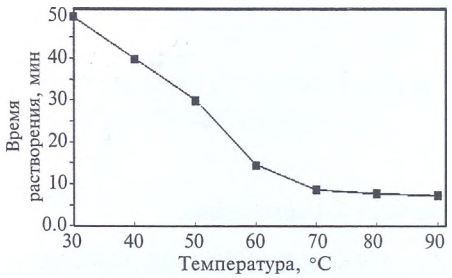

Рис. 4. Зависимость времени растворения пленки 1% к-каррагинана от температуры.

Пленкообразующую способность к-каррагинана исследовали при концентрации 1%, обеспечивающей устойчивое гелеобразование.

Поверхность пленки из чистого к-каррагинана покрыта трещинами и легко деформировалась. Пленка, полученная в присутствии пластификатора (глицерина), визуально не имела трещин, обладала высокой пластичностью и эластичностью.

В результате измерений растворимости пленки из 1%-ного раствора к-каррагинана в воде была получена зависимость времени растворения от температуры (рис. 4). Как можно видеть, с повышением температуры время растворения пленки уменьшается, а при 80-90 °C остается постоянным, что свидетельствует о полном растворение пленки при температуре 60-70 °C.

– Анализ литературы показал возможность использования к-каррагинана в области медицины и фармацевтики.

– В работе показано растворение к-каррагинана в неорганических растворителях. Эффект растворения в неорганических растворителях обусловлен нейтрализацией отрицательно заряженной сульфатной группы к-каррагинана. В органических растворителях вследствие регулярности структуры и способности гидроксильных групп образовывать межмолекулярные водородные связи к-каррагинан не растворяется.

– Выявлено влияние ионов K^+, Na^+, Ca^{2+} на время гелеобразования. Ион калия, обладающий гидратной оболочкой малой плотности, взаимодействует с отрицательно заряженными сульфогруппами и компенсирует их заряд, в результате чего образуется прочный прозрачный гель.

– В работе получено время растворения пленки к-каррагинана при 70 °C.

Библиографический список

1. *Подкорытова А.В.* // Рыбная пром-сть. 2004. № 2. – С. 40-43.
2. *Подкорытова А.В.* Морские водоросли-макрофиты и травы. – М.: ВНИРО. 2005. – 175 с.
3. *Приходько А.А., Осовская И.И., Баранова А.Е.* // Вестник Санкт-Петербургск. гос. ун-а технологии и дизайна. Сер. 1: Естеств. и технич. науки. 2001. № 2. – С. 117-120. DOI: 10,46418/2079-8199_2021_2_19
4. *Нехорошев М.В., Ревина А.А., Апрышко Г.Н.* // Рос. биотерапевтич. журн. 2004. Т. 2. – С. 27.
5. *Осовская И.И., Приходько А.А.* Морские водоросли. Применение в биотехнологии. / Уч. пособие. – СПб: ВШТЭ СПБГУПТД. 2020. – 78 с.
6. *Талабаева С.В., Кадникова И.А. и др.* // Изв. ТИНРО. – Владивосток. 2001. – С. 227-231.
7. *Campo V.L., Kawano D.F., e. a.* // Carbohydrate Polymers. 2009. V. 77. No. 7. – P. 167-180. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.01.020
8. *Chevenier A., Jouanneau D., Ficko-Blean E.* // The Cell Surface. 2023. V. 9. – P. 1-5. DOI: 10.1016/j.tcsw.2023.100097
9. *Дударева Е.А., Осовская И.И.* // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах. Тезисы докладов IV Междунар. научной конф. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД. 2023 – С. 92-93.
10. *Kanmani P., Rhim Jong-Whan.* // Intern. J. Biological Macromol. 2014. V. 68. – P. 258-266. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.05.011