

УДК 541.64

О влиянии углеводов на структурирование водных растворов гумата натрия

Effect of carbohydrates on the structuring of sodium humate aqueous solutions

Жолболсынова А.С.¹, Саликова Н.С.¹, Кажмуратова А.Т.², Валитов Д.А.¹, Шейко Т.А.¹

¹Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск;
²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: kazhmuratova@mail.ru)

Түрлендірген көмірсутектердің натрий гуматының су ерітінділерінің құрылым үрдісі зерттелген. Көмірсутек ықпалы оның құрылымына байланысты. Көмірсутек құрамының көтерілуі араласқан ерітінділердің жабысқақтығының жоғарлауына әсер етеді, құрылымы және құру уақытың азаюы натрий гуматы гелінің берік болуынан. Түрлендірген көмірсутектердің моносахаридтерден дисахаридтерге ауысуы күшейтіледі.

There were studied the processes of gelation of sodium humate aqueous solutions at the presence of carbohydrates. It is established that the presence of carbohydrates determines their structure. The increase of carbohydrates content results in the increase of dilute solutions viscosity, reducing the structuring time and forming more durable gels of sodium humate. The modifying action of carbohydrates increases in transition from monosaccharides to disaccharides.

Гели или студни различной природы вызывают интерес исследователей вследствие возникновения в структуре каркаса, обуславливающего механические свойства гелей. В последнее время широкое внимание научных кругов привлечено к изучению возможностей применения гелей полимеров природного происхождения как биологически активных добавок, способных найти применение в качестве биостимуляторов роста растений и животных, а также в пищевой и фармацевтической промышленности. К числу важнейших задач медицинской и фармацевтической науки относится изыскание эффективных лекарственных средств на основе природных биологически активных веществ (БАВ). В пользу последних особенно убедительно говорит низкая токсичность и ограниченный спектр побочных явлений, что выгодно отличает их от препаратов микробного и химического синтеза. Актуальным является и тот факт, что источником сырья для производства биопрепаратов могут служить отходы различных производств [1–5].

Такими, в настоящее время активно изучаемыми биополимерами являются гуминовые вещества и их производные. Молекулярное строение гуминовых кислот характеризуется исключительным богатством функциональных групп и фрагментов, благодаря которым они способны к самым разнообразным химическим и биохимическим превращениям, к межмолекулярным взаимодействиям самой различной природы. Широкое применение находят их уникальные свойства каталитической, биологической и сорбционной активности [6–9].

Источники гуминовых кислот многообразны: торф, сапропели, почвы, уголь, в которых они составляют основную часть органической массы. Республика Казахстан обладает значительными запасами малоиспользуемых окисленных углей и углеотходов, одним из направлений переработки которых может стать получение гуминовых кислот и их производных. В Казахстане также имеются неиспользуемые в настоящее время достаточные запасы сапропелей. Поэтому для Республики Казахстан создание биологически активных пищевых, кормовых добавок, лекарственных препаратов, сорбционных материалов на основе собственных дешевых источников сырья является перспективным и актуальным.

Однако применение гуминовых кислот требует всестороннего изучения, поскольку зачастую их применение сопровождается нежелательными эффектами, связанными с низкой механической прочностью и зависимостью эксплуатационных свойств от физико-химических параметров условий применения. Поэтому данная работа направлена на разработку модифицированных гелей гуминовых производных и исследование их реологических характеристик [10, 11].

Известно, что с целью создания материалов с заданными свойствами базовые полимеры смешивают с различными веществами. Как правило, современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные модифицирующие добавки. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 %. Известны многочисленные факторы гелеобразования, среди которых интересным является введение в растворы полимеров некоторых модифицирующих добавок, гелеобразующая способность которых связана с образованием межмолекулярных или химических связей между макромолекулами полимера и молекулами модификатора.

На процесс гелеобразования влияет и сама структура макромолекулы. Студнеобразование зависит и от гибкости полимерной цепи, и от её конформации в растворе. Необходима некоторая упорядоченность в расположении молекул полимера для возникновения вторичных структур [12, 13].

В качестве объекта исследования выбран гумат натрия, полученный щелочной экстракцией из бурых углей, содержание кислотных групп до 5 мг-экв/г, зольность 12–15 %.

В работе исследована кинетика студнеобразования через величину вязкости разбавленных растворов и прочностные характеристики возникающих пространственных структур в концентрированных системах гумата натрия при модификации углеводами. В качестве модифицирующих углеводов использованы наиболее широко применяемые и доступные углеводы, различающиеся структурой, сахароза и глюкоза. В работе применили глюкозу с техническими характеристиками согласно ГОСТу 6038–79, массовая доля влаги не более 1 %, массовая доля золы в пересчете на сухое вещество не более 0,05 %. Технические характеристики сахарозы соответствуют ГОСТу 5833–75, массовая доля золы в пересчете на сухое вещество не более 0,010 %.

Установлено, что в большинстве случаев системы полимер-низкомолекулярный компонент несовместимы в широком диапазоне изменения композиции компонентов. Критерием совместимости была выбрана форма кривых вязкость – состав. Изучение условий образования смешанных систем гумата натрия с углеводами согласно общепринятой методике позволило сделать вывод, что между этими величинами наблюдается линейная зависимость, означающая, что системы гумат натрия – глюкоза, гумат натрия – сахароза образуют однородные структурирующиеся системы до содержания углеводов 0,5 моль/л.

Синтез модифицированных систем осуществляли путем смешения водных растворов гумата натрия с водными растворами сахарозы и глюкозы, содержание последних варьировали от 0,05 моль/л до 0,50 моль/л. Смешение компонентов осуществляли на магнитной мешалке в течение 25–30 мин.

Изучение динамики вязкости во времени позволяет выявить наличие явлений ассоциации и структурирования в разбавленных растворах. Молекулярные свойства анализируемых систем легче всего охарактеризовать по относительной вязкости, ввиду простоты вискозиметрической аппаратуры, вместе с тем обеспечивающей высокую точность метода и хорошую воспроизводимость результатов.

Измерения относительной вязкости проводили в термостатируемом вискозиметре марки ВПЖ при заданной температуре с точностью $\pm 0,05$ °С. Исследуемые растворы подвергали термостатированию в течение 30 минут. Время истечения определяли 5–7 раз по секундомеру с ценой деления 0,1 с. Точность определения вязкости составила 1 % относительной ошибки.

Время структурирования определяется с момента фиксации температуры (20 °С) до момента застывания, определяемого отсутствием смещения геля под углом 90° в течение 5 с.

Так как установление времени структурирования не определяет механизма процесса структурирования, то исследовались основные реологические свойства модифицированных систем. Известно, что технологическая и экономическая целесообразность использования полимерных студней определяется их прочностью. Предельное напряжение сдвига определяли методом тангенциально-сдвигаемой пластинки. Кюветы заполняли горячим исследуемым раствором и сразу же, при помощи специального приспособления, которое позволяло опускать пластинку на фиксированную глубину, помещали ее в середину кюветы. Кюветы с пластинкой помещали в эксикатор с водой и выдержива-

ли при соответствующей температуре опыта в течение заданного промежутка времени. Предельное напряжение сдвига вычисляли как среднее из шести измерений.

Важным условием гелеобразования является достижение определенной, так называемой критической концентрации раствора. На основании предварительных опытов была найдена начальная концентрация водных растворов гумата натрия, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 22–24 %.

Проведенные исследования кинетики вязкости разбавленных и прочности концентрированных водных растворов гумата натрия позволили установить временной интервал нарастания прочности, равный 4 суткам.

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного раствора гумата натрия при варьировании содержания глюкозы от 0,00 моль/л до 0,50 моль/л представлена в таблице 1.

Таблица 1

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора гумата натрия в зависимости от содержания глюкозы, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, сутки	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$, при содержании глюкозы, моль/л				
	0,00	0,05	0,15	0,35	0,50
0	1,04	1,05	1,09	1,17	1,22
1	1,06	1,07	1,11	1,19	1,24
2	1,08	1,09	1,13	1,21	1,26
3	1,10	1,11	1,15	1,23	1,28
4	1,12	1,13	1,17	1,25	1,30

Аналогичные исследования кинетических изменений относительной вязкости раствора гумата натрия той же концентрации осуществили в присутствии сахарозы. Экспериментальные данные также получены в течение 4 суток, результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора гумата натрия в зависимости от содержания сахарозы, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, сутки	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$, при содержании сахарозы, моль/л				
	0,00	0,05	0,15	0,35	0,50
0	1,04	1,08	1,20	1,41	1,56
1	1,06	1,09	1,22	1,43	1,58
2	1,08	1,11	1,24	1,45	1,60
3	1,10	1,13	1,26	1,47	1,62
4	1,12	1,16	1,28	1,50	1,64

Отметили, что вязкость разбавленных растворов гумата натрия, модифицированных углеводами, закономерно увеличивается во времени и достигает максимального значения к 4 суткам. Отметили, что усложнение структуры углевода при переходе от глюкозы к сахарозе усложняет ориентацию макромолекул гумата натрия по направлению потока, что связано со стерическим фактором. Так, увеличение содержания глюкозы в объеме 0,5 моль/л приводит к повышению времени структурирования на 4 сутки на 16 %, в то время как аналогичное содержание сахарозы повышает время структурирования за тот же период времени на 46 %.

Известно, что определение времени структурирования может служить мерой упорядочения и прочности трёхмерной сетки студня. Предположили, что при образовании кристаллических зародышей процесс будет происходить с различными скоростями, в зависимости от содержания и строения углеводов. Влияние содержания глюкозы и сахарозы на время структурирования водных растворов гумата натрия определяли при концентрации гумата натрия, позволяющей достоверно регистрировать время структурирования. Предварительными опытами установили, что структурирование гумата натрия зависит от его концентрации. Наиболее воспроизводимые его проявления наблюдаются начиная с концентрации водных растворов, равной 22 %. В этой связи наблюдения за влиянием различных концентраций углеводов разного строения на время структурирования осуществили на 24 %-ных водных растворах соли полимера, превысив нижний предел гелеобразования (табл. 3).

Зависимость времени структурирования 24 %-ного водного раствора гумата натрия от содержания углеводов, $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Концентрация углеводов, моль/л	Время структурирования, τ , час, в присутствии:	
	глюкозы	сахарозы
0,00	93,0	93,0
0,05	92,6	92,1
0,15	92,0	90,8
0,35	90,8	87,2
0,50	90,0	85,0

Определение времени структурирования показало, что процесс структурообразования идёт тем быстрее, чем выше содержание углеводов в смеси. Увеличение содержания углеводов от 0,05 моль/л до 0,5 моль/л приводит к уменьшению времени структурирования на 0,04–3 % в случае модификации растворов гумата натрия глюкозой и на 1–8,6 % в случае модификации сахарозой.

Влияние модифицирующих добавок углеводов на прочностные характеристики водных систем гумата натрия изучали измерением предельного напряжения сдвига 24 %-ных студней гумата натрия в зависимости от содержания глюкозы и сахарозы для сформированных в течение 4 суток студней (табл. 4).

Зависимость максимальной прочности 24 %-ных студней гумата натрия от содержания углеводов, $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Концентрация углеводов, моль/л	Предельное напряжение сдвига, P_m , кг/м ² , в присутствии:	
	глюкозы	сахарозы
0,00	519	519
0,05	523	530
0,15	530	554
0,35	549	599
0,50	559	639

Увеличение величин предельного напряжения сдвига гелей гумата натрия в присутствии модифицирующих компонентов, глюкозы и сахарозы свидетельствуют об улучшении реологических характеристик гелей гумата натрия за счет формирования межмолекулярных комплексов между макромолекулами гумата натрия и молекулами углеводов, в основе образования которых лежат, в основном, гидрофильные взаимодействия. Несмотря на пространственные сложности образования трехмерной структуры гелей гумата натрия модификация их сахарозой приводит, тем не менее, к гелям с лучшими реологическими характеристиками в сравнении с гелями, модифицированными пространственно более простой структурой глюкозы.

Таким образом, результаты исследования позволили сделать вывод, что присутствие циклических структур гидрофильных модификаторов позволяет уменьшить время гелеобразования гумата натрия. При этом в водных растворах самого гумата натрия эффект гелеобразования наблюдается при значительно больших концентрациях. В результате реокинетических исследований установили, что усложнение структуры сахара приводит к замедлению потока жидкости вследствие влияния пространственных факторов.

Таким образом, результаты исследований позволили сделать вывод, что присутствие углеводов приводит к уменьшению времени структурирования, увеличению вязкости разбавленных систем, образованию более прочных гелей гумата натрия. Влияние на реологические характеристики водных растворов гумата натрия усиливается с увеличением содержания углевода и усложнением его структуры.

References

1. *Irshak V.I., Varyukhin S.E.* Relaxation properties of polymer gels and concept of physical networks // *Europhys. Conf. Macromolec. Phys.* — Balatonszeplak, 1995.— Sept. 25–29. — P. 69.
2. *Katsuyoshi H.* Gelation of natural polymers // *Fiber (J)*. — 1993. — Vol. 49. — № 3. — P. 84–93.
3. *Bekturov E.A., Bimendina L.A., Mamyrbekov G.K.* Complexes of water-soluble polymers and hydrogels. — Almaty: Science, 2002. — 220 p.
4. *Osada Yoshihito.* Polymer gels // *J. Macromol. Sci.* — 2004. — Vol. 1. — № 44. — P. 87–112.
5. *Dreval V.E., Vasil'yev G.B. et. al.* Rheological properties of solutions of anionic and cationic polyelectrolytes mixtures // *Polymer Sci. A.* — 2008. — Vol. 50. — № 7. — P. 1172–1179.
6. *Hedges J.I.* Polymerization of humic substances in natural environments. In *Humic substances and their role in the environment* // John Wiley&Sons, Chichester. — New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988. — 45 p.
7. *Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Savrova A.L.* Comparative study of sorptive absorption of heavy metals by humic acids from different origins // *Repor. RAS. Ser. Geochem.* — 1995. — Vol. 4. — № 345. — P. 11–14.
8. *Lowe L.E.* Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser river Delta, British Columbia // *Sci. Total Environ.* — 1992. — Vol. 113. — P. 133.
9. *Zhorobekova Sh.Zh., Maltseva G.M.* Mixed-ligand metal complexes with humic acids and hydrazine // *Chemistry of solid fuel.* — 1989. — № 2. — P. 55–57.
10. *Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Savrova A.L.* Comparative study of sorptive absorption of heavy metals by humic acids from different origins // *Repor. RAS. Ser. geochem.* — 1995. — Vol. 4. — № 345. — P. 11–14.
11. *Smirnova E.A.* Thermodynamics of compatibility and rheological properties of mixtures of synthetic polymers with polysaccharides: Synopsis of the dissertation, 2006. — 145 p.
12. *Busk G.C.* The cooperation of polymer-water in gelation // *Food Technic.* — 1984. — Vol. 38. — № 5. — P. 59–62.
13. *Yiebke Ch., Piculell L., Nilsson S.* On the mechanism of gelation of helix forming biopolymers // *Macromol.* — 1994. — Vol. 27. — № 15. — P. 4160–4166.

УДК 541.64

Структурирование и реологические свойства водных растворов гумата натрия, модифицированных солями

Structuring and rheological properties of sodium humate aqueous solutions by modified salts

Жолболсынова А.С.¹, Саликова Н.С.¹, Кажмуратова А.Т.², Валитов Д.А.¹, Сабиева К.У.¹

¹Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск;
²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: kazhmuratova@mail.ru)

Мақалада гидродинамика, уақытылы және берік сипаттамалары бойынша бейорганикалық тұздармен түрлену арқылы гумат натрийдің сулы жүйесінің нақты құрамы анықталады. Тұз құрамының көбеюі полимерметалды жүйе негізінде кеңістікті құруға ықпал етеді, бұл аралас ертінділерінің жабысқақтығының салыстырмалы көбеюі және натрий гуматының концентрленген гелқұрамды жүйесінің үрдісін тездетуі ретінде анықталған. Алынған гелдердің беріктігі қоспаның құрамына және анион қуатының жоғарылығының көбеюіне байланысты дәлелденген.

Rheological properties of sodium humate aqueous systems modified by inorganic salts such as hydrodynamic, provisional and solidity characteristics are studied in the article. It is determined that the increase of salts content leads to the forming of spatial structures on the basis of polymer-metal complexes, increasing relative viscosity of diluted solutions and speeding up the process of gel formation of sodium humate concentrated systems. It is proved that solidity of the obtained gels depends on the composition of mixture and increases with rising of the charge of an anion.

Полимерметаллические комплексы, образующиеся в результате реакции между функциональными группами макромолекул и ионами металлов, можно охарактеризовать в качестве новых полимерных веществ, обладающих рядом ценных физико-химических свойств и имеющих определённый химический состав и гидродинамические параметры. Всестороннее изучение особенностей реакции