

ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРОКСИДОВАНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОГЕЛЕВИХ КОМПОЗИТІВ

© Чобіт М. Р., 2018

Одержано гідрогелеві композитні матеріали, які можна застосувати для виробництва косметичних виробів та матеріалів медичного призначення. Композити одержано на основі пероксидованих полісахаридів та поліакриламід, які, як відомо, є біосумісними та нетоксичними. Було досліджено кінетику набрякання одержаних гідрогелевих композитів. Одержані гідрогелі демонструють міцну тривимірну структуру, яка володіє значними показниками сорбуючої здатності у водному середовищі. За тривалого зберігання у воді ці гідрогелеві композитні матеріали зберігають свою форму.

Ключові слова : гідрогелі, поліакриламід, полісахариди, пероксидна модифікація.

M. R. Chobit

APPLICATION OF PEROXIDATED POLYSCARIDES FOR THE OBTAIN OF HYDROGEL COMPOSITES

© Chobit M. R., 2018

In carrying out this work, hydrogel composite materials were obtained which can be used in the manufacture of cosmetic products and medical supplies. The presented composites were obtained on the basis of peroxidated polysaccharides (starch, cellulose) and polyacrylamide, which as is generally known are biocompatible and non-toxic. The kinetics of swelling of the obtained hydrogel composites was researched. The obtained hydrogels demonstrate a strong, sewn, three-dimensional structure that possess significant indexes of sorption ability in an aqueous medium. In the prolonged storage in water, these hydrogel composite materials save their form.

Key words: hydrogel, polyacrylamide, polysaccharides, peroxide modification.

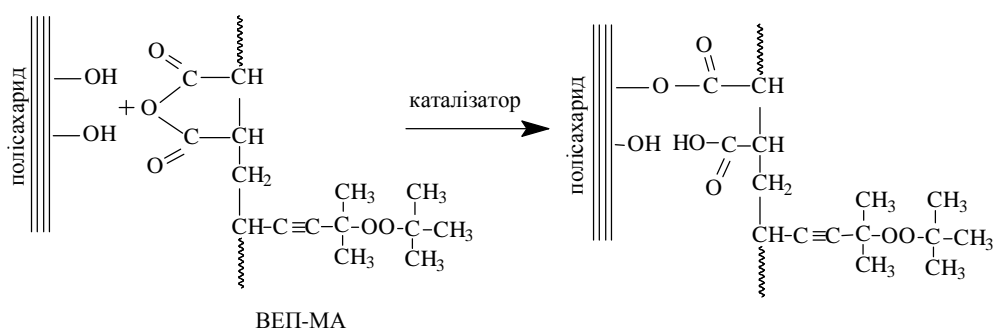
Постановка проблеми. Сьогодні у світі поширені дослідження з синтезу і вивчення властивостей гідрогелевих матеріалів через перспективність у широкому діапазоні застосувань, зокрема у фармацевтиці, електронних приладах та техніці, біомедицині, біоінженерії. Особливу увагу звертають на засоби доставки ліків та носії іммобілізованих клітин. Через включення ліків та біологічних молекул до структури гідрогелів останні повинні володіти низкою властивостей, а саме задовільною біосумісністю, набряканням та здатністю зберігати свою форму за значних ступенів набрякання. Відомо, що фізико-хімічні властивості гідрогелів, отже, і сфери їх можливого використання визначаються природою полімеру, ступенем структурування, співвідношенням компонентів полімер : вода. Тому одержання та дослідження властивостей та характеристик полімерних гідрогелів є важливими і актуальними завданнями сучасної полімерної хімії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідниками представлено значну кількість методів одержання гідрогелевих матеріалів [1]. Серед них найпоширеніші водорозчинні полімерні макромолекули, зшиті між собою у просторово тривимірну сітку [2, 3]. Вони можуть складатись з природних речовин (полісахариди) та синтетичних високомолекулярних матеріалів. Серед

синтетичних гідрофільних полімерних матеріалів поширені композитні матеріали на основі поліакриламід (АкАм). Вони мають високу міцність на розрив та еластичність, що корисно при практичному застосуванні. Такі гідрогелеві композити можна використовувати для одержання гідрогелевих пов'язок та медичних імплантатів [4–6].

Мета. Метою роботи є одержання гідрогелевих композитів з використанням пероксидованих полісахаридів для утворення міцної зшитої структури та дослідження кінетики набрякання таких полімерних гідрогелів.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. У дослідній роботі використовували пероксидовані зразки природних полімерів, модифікованих пероксидним олігомером ВЕП-МА за такою схемою:



Вміст пероксидного модифікатора на поверхні полісахаридів 2 % мас. Прищепленою полімеризацією гідрофільних функціональних мономерів у водному середовищі отримано просторово зшиті полімерні гідрогелі, наповнені пероксидованими полісахаридами, зокрема крохмалем (Кр) та целюлозою (Ц). Для цього процес проводили у водному розчині мономерів (акриламід, акрилова кислота (АкК)) у присутності пероксидованого полісахариду. Вміст пероксидного модифікатора на поверхні полісахаридів 2 % мас. Суміш полісахаридного наповнювача та водного розчину мономерів (об'ємом 0,5 мл) інтенсивно перемішували за допомогою магнітної мішалки, після досягнення гомогенізації реакційної суміші її нагрівали за температури 80 °С протягом 5 год. Ініціювали графтполімеризації внаслідок розкладу іммобілізованих пероксидних груп з поверхні молекул полісахаридів.

Для охарактеризування одержаних гідрогелевих композитів досліджено кінетику набрякання. Кінетику набрякання зшитих гідрофільних кополімерів визначали за такою методикою. Наважку сухого кополімеру заливали водою і витримували певний час. Після цього не абсорбовану воду зливали, а набряклий гідрогель вивантажували на фільтрувальний папір для видалення неабсорбованої води і після цього зважували. Ступінь набрякання (С.Н.) визначали за формулою:

$$С.Н. = \frac{m_{набр} - m_o}{m_o} 100 \% мас, \quad (1)$$

де $m_{набр}$ – маса набряклого кополімеру; m_o – маса наважки кополімеру.

Розглядаючи процес набрякання гідрогелів як кінетику другого порядку, швидкість набрякання в будь-який час можна подати так:

$$\frac{dW}{dt} = K(W_\infty - W)H^2. \quad (2)$$

Після інтеграції між межами ($t = 0$ і $W = 0$) отримано рівняння:

$$W = \frac{KW_\infty^2 t}{1 + KW_\infty t}. \quad (3)$$

Переставляючи вище наведене рівняння, одержуємо вираз:

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{KW_{\infty}^2} + \frac{1}{W_{\infty}}. \quad (4)$$

Згідно з цим рівнянням експериментальні дані повинні відповідати прямій лінії з нахилом $1/W_{\infty}$ із ординатою $2KW_1$. Тому ми можемо обчислити вміст води у рівновазі (WP) та константи швидкості кінетики (K) з ділянки t/W відносно часу [7].

Відносну зміну габаритів (В.З.Г.) зразків гідрогелю при набряканні визначали за формулою:

$$В.З.Г. = \frac{l_{набр} - l_0}{l_0} 100 \% \text{ мм}. \quad (5)$$

Кінетика набрякання. На рис. 1–6 зображено кінетики відносної зміни зовнішніх габаритів, деяких гідрогелевих композитів під час набрякання у водному середовищі. На графіках можна побачити (рис. 1–4) спочатку плавне зростання габаритів зразків (протягом ≈ 100 год) та зберігання їх форми протягом тривалого перебування (≈ 250 год) у водному середовищі. Цей факт вказує на утворення міцної тривимірної сітки гідрогелевих композитів. Такі композити можуть зберігати свої форму та пружність навіть після досягнення максимального ступеня набрякання.

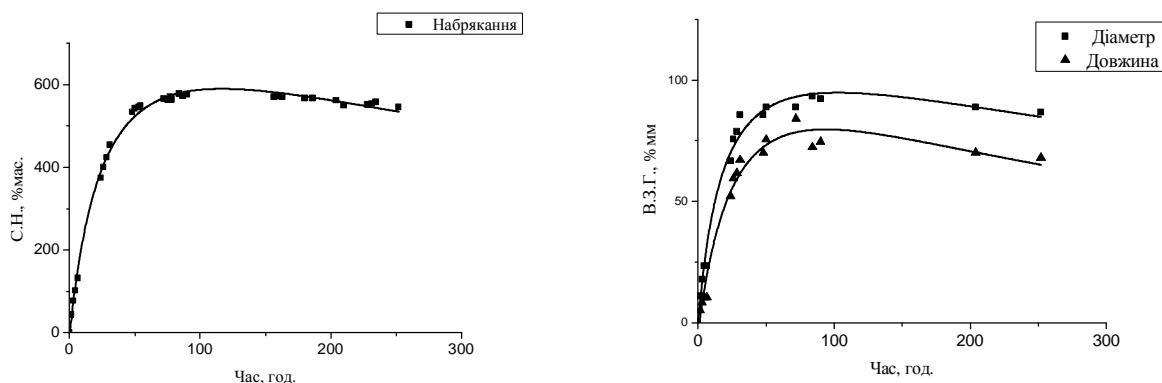


Рис. 1. Кінетика набрякання, склад кополімеру % мас: $Kp(mod)=50$, $AkAm=50$

Помітно, що композити з прищепленими кополімерами близького вмісту синтетичних мономерів мають більший ступінь набрякання. Зважаючи на їхні близькі значення молекулярних мас ($MM(AkAm) = 71,08$, $MM(AkK) = 72,06$), а отже, на еквімолярний вміст у прищепленому кополімері, можна припустити створення міжмолекулярної взаємодії функціональних груп мономерів ($-NH_3^+$ та $-COO^-$), та утворення додаткової просторової сітки.

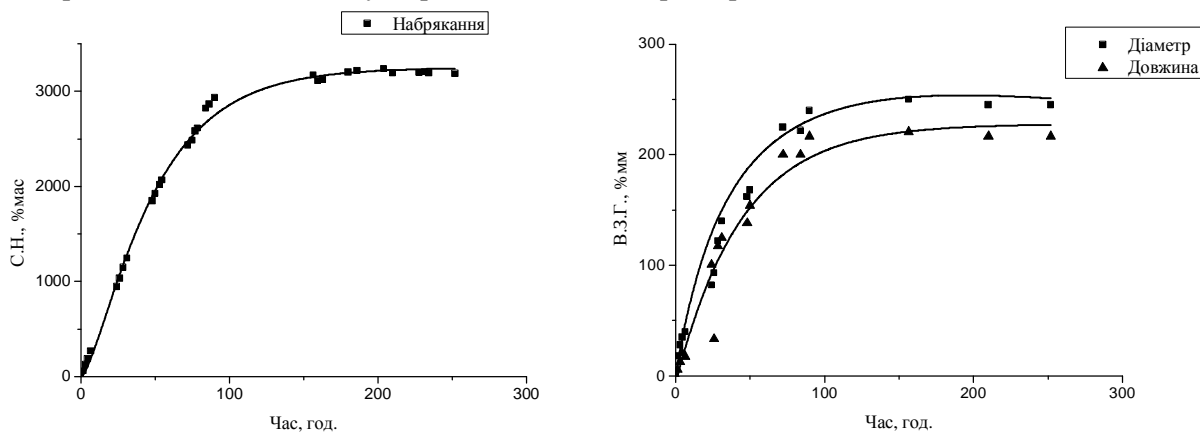


Рис. 2. Кінетика набрякання, склад % мас: $Kp(mod)=20$, $AkAm=40$, $AkK=40$

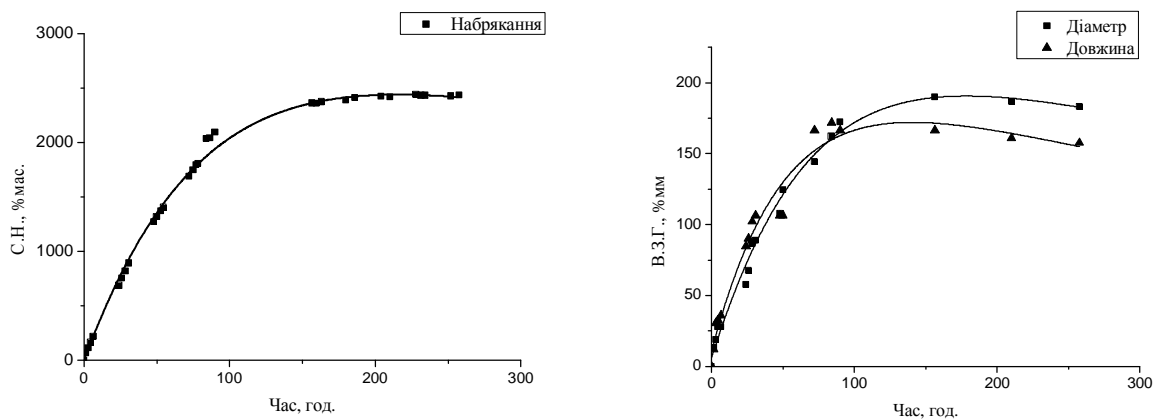


Рис. 3. Кінетика набрякання, склад % мас: $Kp(mod)=10$; $AkAm=50$; $AkK=40$

Цей факт може пояснити більшу сорбційну здатність композитів з однаковим складом прищеплених полімерних ланцюгів.

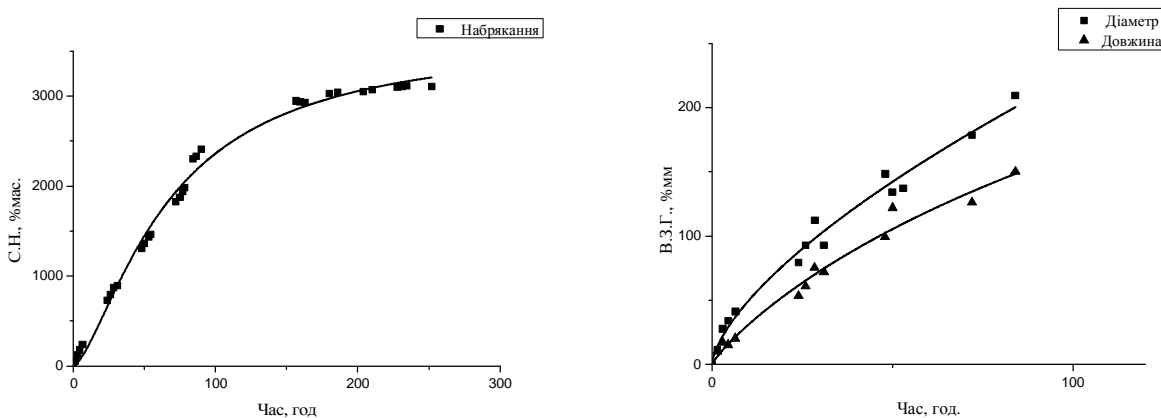


Рис. 4. Склад кополімеру % мас: $Kp(mod)=20$, $AkAm=50$, $AkK=30$

На рис. 5 зображено кінетичні залежності набрякання гідрогелевих композитів на основі модифікованого крохмалю з прищепленими ланцюгами *n*-АкАм. У деяких композитах із зростанням вмісту крохмалю у зразку зменшуються максимальний ступінь набрякання та швидкість набрякання відповідно. Подібну залежність також демонструють гідрогелеві композити на основі *n*-АкАм, прищепленого до поверхні пероксидованої целюлози. Кінетичну залежність таких зразків зображено на рис. 6. У табл. 1 наведено константи швидкості набрякання гідрогелевих композитів на основі прищеплених полімерних ланцюгів поліакриламід до макромолекул полісахаридів. За результатами видно, що із збільшенням вмісту полісахариду у гідрогелевому композиті зменшується константа швидкості набрякання.

Таблиця 1

Кінетичні характеристики набрякання гідрогелевих композитів

Склад кополімеру, % мас	константа швидкості набрякання, $k\ c^{-1}$
Кр(мод)=5 %, АкАм =95 %	2.25E-04
Кр(мод)=10 %, АкАм =90 %	1.25E-04
Кр(мод)=20 %, АкАм=80 %	1.14E-04
Кр(мод)=40 %, АкАм =60 %	9,79E-05
Ц(мод)=20 %, АкАм =80 %	1.03E-04
Ц(мод)=30 %, АкАм=70 %	8.85E-05

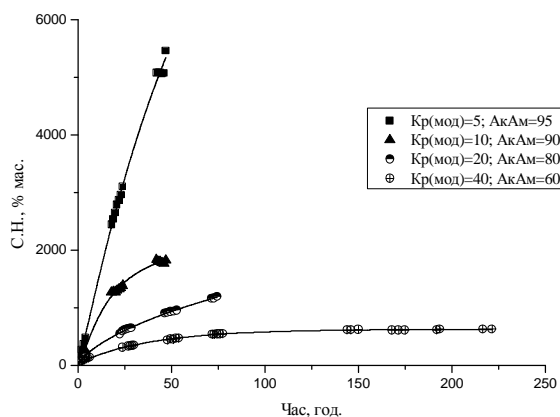


Рис. 5. Кінетика набрякання композитів, склад кополімеру, % мас

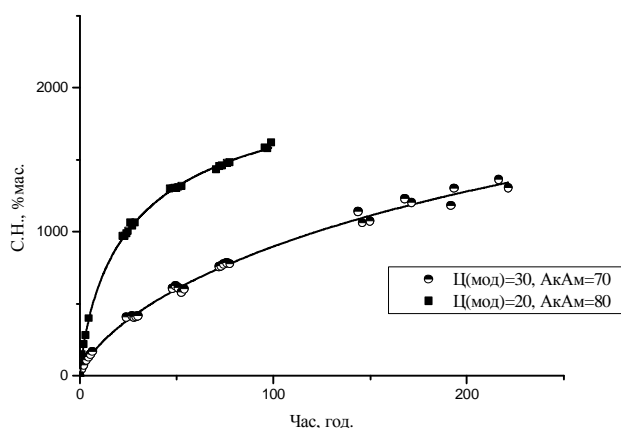


Рис. 6. Кінетика набрякання композитів, склад кополімеру, % мас

За результатами досліджень набрякання встановлено, що оптимальний вміст полісахаридів у гідрогелевих композитів має становити 10–20 % мас.

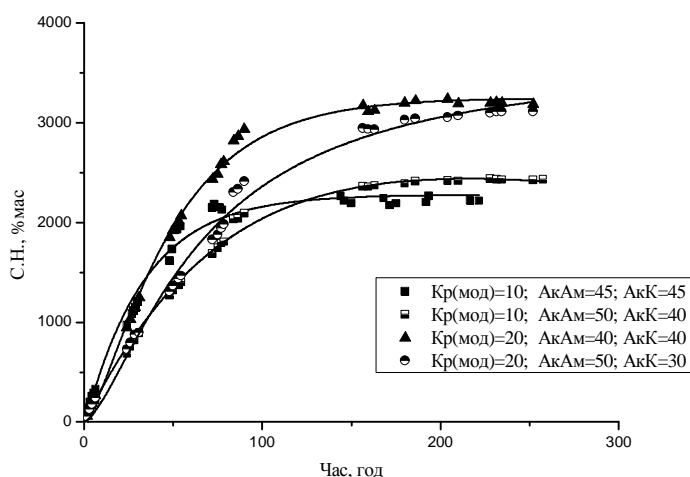


Рис. 7. Кінетика набрякання композитів, склад кополімеру, % мас

Враховуючи це, було одержано композити, використовуючи пероксидований крохмаль з прищепленими лацюгами кополімеру *n*-АкАм-АкК. Результати досліджень набрякання одержаних зразків зображено на рис. 7.

Таблиця 2

Кінетичні характеристики набрякання гідрогелевих композитів

Склад кополімеру, % мас	константа швидкості набрякання, $k \text{ c}^{-1}$
Кр(мод)=10, АкАм =45, АкК =45	1.32E-04
Кр(мод)=10, АкАм =50, АкК =40	7.23E-05
Кр(мод)=20, АкАм=50, АкК =30	7,41E-05
Кр(мод)=20, АкАм =40, АкК =40	7.06E-05

Аналізуючи форми одержаних кінетичних кривих, можна побачити, що синтезовані зразки демонструють міцну, просторовозшиту структуру, яка може зберігати свою форму та пружні властивості протягом тривалого зберігання у водному середовищі. Внутрішньомолекулярна взаємодія прищеплених макромолекул на поверхні полісахариду створює додатково зв'язки для міцності одержаних зразків.

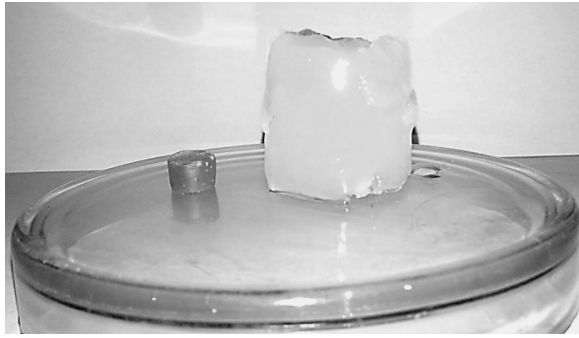


Рис. 8. Зображення гідрогелю для відносного порівняння композиту до та після довготривалого перебування у воді: склад кополімеру %мас: Кр(мод)=10; АкАм=50; АкК=40

На рис. 8 зображено гідрогелевий композит для порівняння їх змін у результаті набрякання у водному середовищі. На фото представлено зразок із розмірами, близькими до оригіналу поряд із зразком, який тривалий час (2 тижня після досягнення максимального ступеня набрякання) зберігався у водному середовищі.

Висновки. Отже, отримано ряд композитних гідрогелевих матеріалів на основі природних полімерів: крохмалю, целюлози та синтетичних – поліакриламід, поліакрилової кислоти. Синтезовані зразки демонструють міцну тривимірну структуру та мають значні показники сорбуючої здатності у водному середовищі. Полісахариди, модифіковані пероксидним коолігомером, продемонстрували чудові властивості зшиваючого агента полімерних матеріалів на основі АкАм та АкК. Було обраховано константи швидкості процесу набрякання. Гідрогелеві композити, одержані за запропонованою методикою, мають високі сорбуючі властивості та можуть довго зберігатися у водному середовищі, не втрачаючи пружних властивостей.

1. Ahmed Enas M, Aggor Fatma S, Awad Ahmed M, El-Aref Ahmed T. An innovative method for preparation of nanometal hydroxide superabsorbent hydrogel // *Carbohydr Polym* 2013;91. p. 693–698.
2. Li Yuhui, Huang Guoyou, Zhang Xiaohui, Li Baoqiang, Chen Yongmei, Lu Tingli, Lu Tian Jian, Xu Feng. Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications // *Adv Funct Mater* 2013;23(6). p. 660–672.
3. Букартик Н. М., Чобіт М. Р., Борова С. Г., Надашкевич З. Я., Токарев В. С. Синтез та властивості карбоксил- і аміновміснихгідрогелів на основі акриламід у // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*. – № 841. – 2016. – С. 345–350.
4. Suvarna Kurhade, Munira Momin, Pallavi Khanekar, Supriya Mhatre. Novel Biocompatible Honey Hydrogel Wound Healing Sponge for Chronic Ulcers // *International Journal of Drug Delivery* 5 (2013). p. 353–361.
5. Habiboallah G, Nasroallah S, Mahdi Z. Histological evaluation of Curcuma longa-ghee formulation and hyaluronic acid on gingival healing in dog // *Journal of Ethnopharmacology*. 2008; 120. p. 335–341.
6. Kim GH, Kang YM, Kang KN. Wound. Dressings for Wound Healing and Drug // *Delivery, Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. 2011; 8(1). p.1–7.
7. Issa Katime, Eduardo Mendizábal. Swelling Properties of New Hydrogels Based on the Dimethyl Amino Ethyl Acrylate Methyl Chloride Quaternary Salt with Acrylic Acid and 2-Methylene Butane-1,4-Dioic Acid Monomers in Aqueous Solutions // *Materials Sciences and Applications*, 2010, 1, p. 162–167.