

Сорбционные свойства (со)полимерных гидрогелей с наноразмерной структурой пор

Ю.М. Самченко¹, Н.А. Пасмурцева¹, М.А. Альтишулер²

¹Институт биокolloидной химии имени Ф.Д. Овчаренко НАН Украины,
Украина, 03132 Киев, бульв. Вернадского, 42; тел. 424-80-78

²Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",
Украина, 03680 Киев, просп. Палладина, 46; тел. 257-44-76

Синтезированы высокодисперсные гидрогелевые нанореакторы с коллоидным серебром и магнетитом и изучены процессы их взаимодействия с растворителями различной природы.

Характерным свойством пространственно сшитых полимерных гидрогелей является способность к ограниченному набуханию в воде и других полярных жидкостях, обратному процессу уменьшения объема гелей с выделением ранее сорбированной жидкости под действием изменений во внешней среде (рН, температура и др.). Изучение деталей процессов набухания дисперсных гидрогелей в воде и других полярных жидкостях, а также процессов адсорбции ими паров растворителей различной природы имеет исключительно важное значение при решении ряда актуальных задач [1–7].

В первую очередь это:

1. Использование дисперсных гидрогелей в качестве осушителей воздуха в замкнутых объемах;

2. Удержание влаги в почвах в условиях дефицита водных ресурсов;

3. Использование набухших гидрогелей с полярными функциональными группами в качестве ионообменников для кондиционирования воды;

4. Использование обезвоженных гидрогелей в качестве эффективных катализаторов низкотемпературного нефтехимического синтеза;

5. Создание и применение функциональных препаратов пролонгированного и адресного действия в технике и медицине;

6. Имобилизация ферментов на дисперсных гидрогелях и их использование в биотехнологиях;

7. Синтез наноразмерных золота, платины, серебра, ферромагнетиков и др. в нанореакторах – структурных элементах порового пространства гидрогелей.

Получение гидрогелей в высокодисперсном состоянии позволяет придать им определенные свойства, отсутствующие или слабо выраженные у монолитных гидрогелей. Так, при переходе к полимерным микрогранулам удельная поверхность гидрогелей резко возрастает, что крайне важно с точки зрения управления различными каталитическими процессами. При уменьшении вдвое радиуса гидрогелевой микросферы скорость фазовых переходов (например, из сколлапсированного в набухшее состояние), увеличивается вчет-

веро. Потенциальная сфера применения гидрогелей, в частности, в медицине и технике, при этом также расширяется. Если гидрогелевые пластины весьма перспективны для изготовления различных аппликаций, в частности, стоматологических, то микрогранулы могут применяться в качестве пероральных носителей лекарственных препаратов. Цельные гидрогелевые эндопротезы требуют для инкорпорирования в организм проведения хирургического вмешательства, тогда как гидрогелевые микрогранулы могут быть введены безопасным способом, например, через иглу. Гидрогелевые мази и пленки хорошо зарекомендовали себя в качестве противоожоговых и раневых покрытий, однако, скорость впитывания раневого экссудата гидрогелевыми микрогранулами аналогичного химического состава значительно выше. Скорость отклика разнообразных сенсоров и датчиков (например, CO₂-датчика) на изменения в окружающей среде в случае использования высокодисперсных гидрогелей также возрастает на несколько порядков.

Данная работа посвящена исследованию сорбции различных растворителей из паровой и объемной фаз дисперсными сополимерными гидрогелями.

Материалы и методы исследования

Синтез микрогранул сополимерных гидрогелей осуществляли следующим образом. Водные растворы соответствующих мономеров, сшивающего агента и компонентов иницирующей смеси диспергировали в среде гидрофобного органического растворителя при постоянном перемешивании. Продолжительность гелеобразования составляла около 30 мин, после чего сферические гранулы гидрогеля отделяли, промывали от непрореагировавших остатков исходных веществ и высушивали. Соотношение мономеров в гидрогелях варьировало в диапазоне от гомополиакриламидного геля до гидрогеля со 100 %-м содержанием звеньев акриловой кислоты. Суммарное содержание сшитого полимера в гидрогелях составляло 15 %. Концентрацию сшивающего агента, в качестве которого использовали N,N'-метилен-бис-акриламид (МБА), варьировали от 0,0865 до 0,346 %. Кроме того, была синтези-

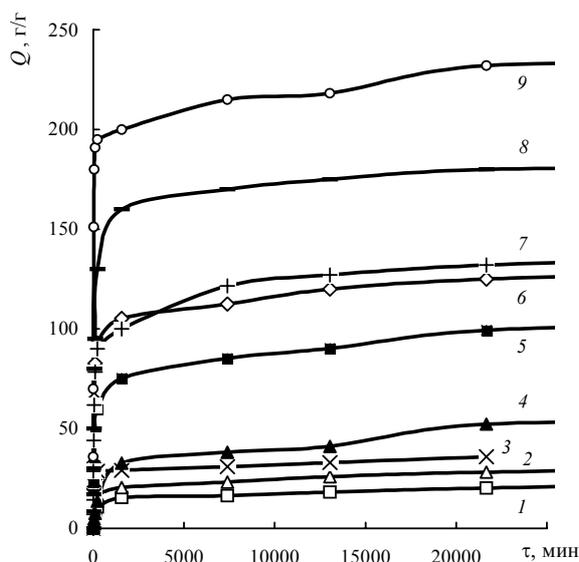


Рис. 1. Кинетика набухания высокодисперсных сополимерных гидрогелей в различных средах (1–3, 5, 6, 8, 9 – дистиллированная вода; 4 – метанол; 7 – ДМСО): 1 – АА:АК=1:3, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,34\%$; 2 – гомополиакриламидный гель, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; 3 – АА:АК=1:1, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,34\%$; 4 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; 5 – АА:АК=1:1, $C_{\text{пол}}=5\%$, $C_{\text{МБА}}=0,34\%$; 6 – АА:АК=1:3, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; 7 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; 8 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$, наполненный наночастицами серебра; 9 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты, $C_{\text{пол}}=15\%$, $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$; C – концентрация

рована серия сополимерных гидрогелей с эквимолярным соотношением звеньев акриламида и акриловой кислоты, суммарное содержание мономеров в которой варьировало от 5 до 25 % при концентрации сшивающего агента 0,34 %.

Формирование наночастиц благородных металлов в порах гидрогелевых нанореакторов осуществляли посредством набухания полимерной матрицы в водных растворах соответствующих неорганических солей с последующим их восстановлением раствором глюкозы.

Наночастицы магнетита формировали посредством набухания гидрогелей в смешанном растворе солей Fe^{2+} – Fe^{3+} с последующей обработкой 20 %-м раствором NaOH .

Эксперименты по набуханию гидрогелей осуществляли при 298 ± 1 К. Все водные растворы были приготовлены на дистиллированной воде с рН $6,5 \pm 0,1$. Степень набухания гидрогелей определяли гравиметрическим методом и вычисляли по формуле

$$Q = (m_n - m_c) / m_c,$$

где m_n и m_c – масса равновесно набухшего и высушенного образцов соответственно. Для экспериментов по набуханию гранул гидрогелей использовали их фракцию диаметром около 0,5 мм.

Сорбцию паров воды гидрогелями изучали с применением стандартной адсорбционной установки с весами Мак Бена, системой термостатирования, вакуумирования, напуска паров и измерения давления. Методология расчетов размеров порового пространства на основании сорбционных измерений детально описана нами в работе [8].

Результаты исследований и их обсуждение

Установлено, что с увеличением концентрации сшивающего агента набухаемость дисперсных гидрогелей убывает. Это показано на рис. 1, кривые 1 и 6. В наибольшей мере частота сшивки влияет на набухание сополимерных гидрогелей с соотношением акриламида (АА) и акриловой кислоты (АК), равным 1:3. При этом 4-кратное уменьшение концентрации МБА приводит к 25-кратному увеличению набухания.

В физиологическом растворе все исследованные гидрогели набухали в 5–10 раз меньше, чем в дистиллированной воде, что было характерно и для исследованных нами ранее гидрогелей в виде монолитных пластин [9]. По мере роста содержания ионогенных карбоксильных групп в гидрогелевых сополимерах их равновесная степень набухания монотонно возрастала (рис. 1, кривые 2, 6 и 9). Указанная зависимость характерна для всех трех исследованных концентраций сшивающего агента и может объясняться частичной ионизацией карбоксильных групп, приводящей к взаимному электростатическому отталкиванию и, как следствие, к раздвижению макромолекулярных цепей. С ростом содержания сшитого полимера в сополимерных гидрогелях их набухание, напротив, уменьшалось (рис. 1, кривые 3 и 5), что можно объяснить ухудшением сольватации макроцепей растворителем в случае высококонцентрированных гелей и стерическими затруднениями для раздвижения цепей.

При сорбции воды из паровой фазы привес образцов был примерно в 100 раз меньше, чем при набухании в конденсированной воде. При этом в случае сорбции паров воды гомополимерные гидрогели обладали более высокой сорбционной способностью, чем сополимеры АА и АК. Минимальную сорбционную емкость наблюдали при эквимолярном соотношении звеньев АА и АК (рис. 2, кривые 1–4). По нашему мнению, это связано с тем, что в гомополимерах преобладают поры размером около 2,5 нм, а в сополимерных гидрогелях – нанопоры большего размера около 6–7 нм (рис. 3). Известно, что поры малого размера способны вносить больший вклад в сорбцию из паровой фазы, чем в сорбцию из конденсированной (набухание).

В отличие от набухания гидрогелей в конденсированной воде при сорбции ими водяных паров влияние содержания сшивающего агента пренебрежимо мало. По-видимому, это объясняется тем, что в случае сорбции из паровой фазы гель сольватируется в гораздо меньшей степени, и дополнительного раздвижения

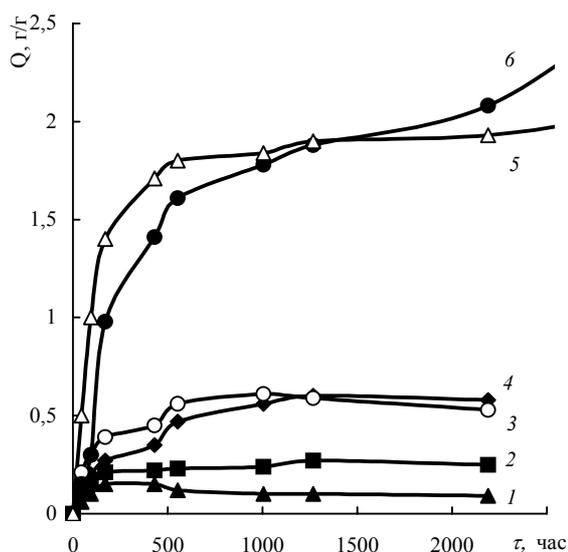


Рис. 2. Кинетика сорбции паров воды (1–4), паров метанола (5) и паров ДМСО (6) мелкодисперсными сополимерными гидрогелями на основе АА и АК ($C_{\text{пол}}=15\%$; $C_{\text{МБА}}=0,0865\%$): 1 – АА:АК=1:1; 2 – АА:АК=3:1; 3 – гомополиакриламидный гель; 4–6 – гидрогель на основе полиакриловой кислоты

цепей, возможно тем в большей степени, чем меньшая частота шивки, не наблюдается.

Введение в макромолекулярную сетку гидрофобных и ионогенных групп позволяет получать гидрогелевые матрицы, обладающие способностью впитывать не только воду, но и органические растворители, что значительно расширяет сферу их применения. Ранее указанный эффект был нами продемонстрирован применительно к гидрогелям в виде монолитных пластин [10], однако, как будет показано далее, гидрогелевые микрогранулы способны сорбировать примерно на порядок большее количество растворителей различной природы, что объясняется более благоприятными условиями сольватации макромолекулярных цепей.

Для всех исследованных гидрогелей было харак-

терно полное отсутствие набухания в неполярных органических растворителях (бензоле, толуоле, гексане). Набухание в полярных органических растворителях зависело от состава макромолекулярной матрицы, и если гомополиакриламидный гель в них практически не набухал, то по мере роста содержания звеньев полиакриловой кислоты в гидрогелях их степень набухания в метаноле, этаноле, и особенно в диметилсульфоксиде, резко возрастала (рис. 1, кривые 4 и 7). Набухание сополимерных гидрогелей в диметилсульфоксиде подчиняется тем же закономерностям, которые были описаны применительно к набуханию в дистиллированной воде (увеличивается с ростом содержания ионогенных групп в гидрогеле и снижается с увеличением концентрации сшивающего агента и с увеличением содержания твердой фазы в гидрогеле) и достигает сопоставимых с набуханием в воде значений.

Вместе с тем закономерности сорбции гидрогелями паров полярных органических растворителей отличны от сорбции паров воды. Неионогенный гомополиакриламидный гель практически не сорбирует пары диметилсульфоксида, метанола и этанола, но по мере роста содержания звеньев акриловой кислоты величина сорбции резко возрастает и для гомополимерного гидрогеля, построенного только из указанных звеньев, превосходит степень сорбции водяных паров в 5–6 раз (рис. 2, кривые 5, 6). Отметим, что и в этом случае величина сорбции паров практически не зависит от концентрации сшивающего агента. В то же время, сорбцию паров неполярных растворителей (гексана, бензола, толуола) не наблюдали во всем исследованном диапазоне концентраций.

Синтезированные микрогранулы сополимерных гидрогелей использовали в качестве нанореакторов для получения наноразмерных благородных металлов, магнетита и гидроксиапатита. Указанные композитные материалы весьма перспективны с точки зрения применения в медицине, поскольку наночастицы благо-

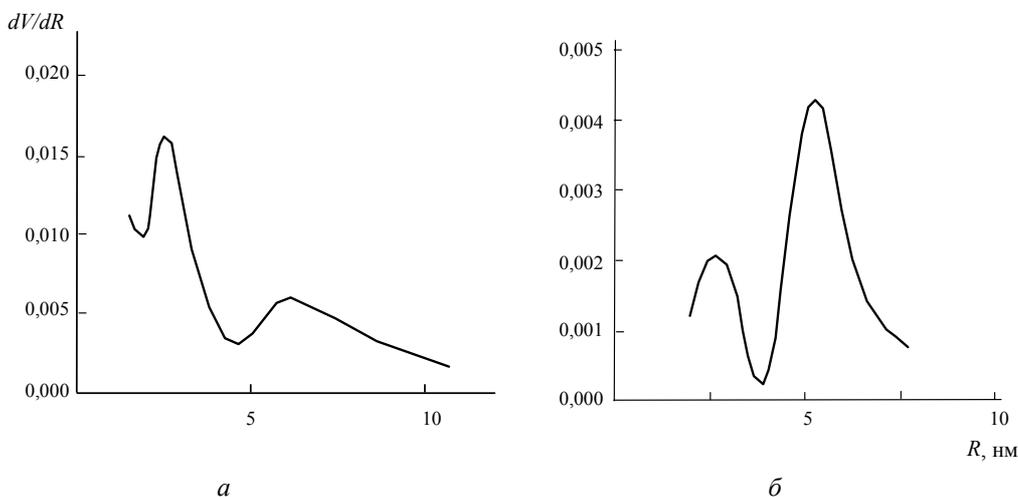


Рис. 3. Кривые распределения по размеру пор для гомополиакриламидного геля (а) и АА:АК=1:3 – гидрогеля (б)

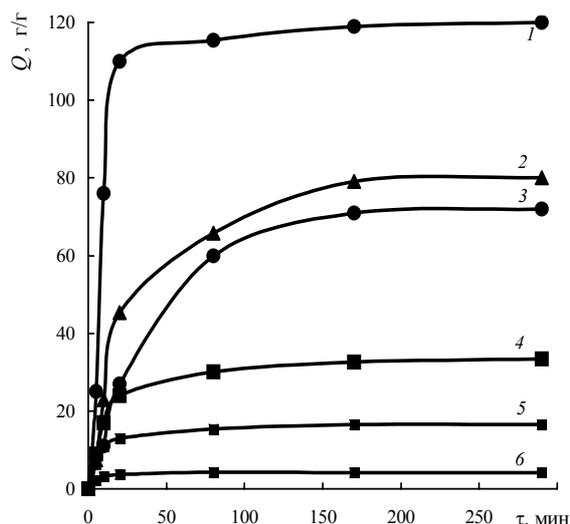


Рис. 4. Кинетика набухания ненаполненного (1, 3) гидрогеля с эквимолярным соотношением звеньев АА и АК и аналогичного композитного гидрогеля, наполненного наночастицами магнетита (2, 4–6) в растворителях различной природы: 1, 4 – 0,1 н NaOH; 2, 3 – дистиллированная вода; 5 – физиологический раствор; 6 – ДМСО

дных металлов, особенно серебра, обладают повышенной бактерицидной активностью относительно широкого спектра болезнетворных микроорганизмов, наноразмерный магнетит позволяет осуществлять целенаправленный транспорт наполненных им микрогранул к органу-мишени, а гидроксипатит является незаменимым материалом для стимулирования остеогенеза при имплантации в дефекты костной ткани живых организмов [10].

Степень набухания микрогранул гидрогеля на основе гомополиакриловой кислоты, наполненного наночастицами серебра, несколько уступает по величине ненаполненному гидрогелю (рис. 1, кривые 8 и 9), однако сорбционная способность микрогранул сохраняется на уровне, превышающем 150 г/г, что позволяет дополнительно насыщать гидрогелевые микрогранулы растворами химиотерапевтических препаратов.

Кинетика набухания микрогранул гидрогеля с эквимолярным соотношением звеньев АА и АК, наполненного нанодисперсным магнетитом, в растворителях различной природы приведена на рис. 4. Установлено, что по мере заполнения порового пространства гидрогелей ненабухающими частицами магнетита их набухание в большинстве исследованных растворителей снижается. Вместе с тем, набухание в дистиллирован-

ной воде у нанокompозитного гидрогелевого материала даже возрастает, что объясняется ионизацией карбоксильных групп при имеющей место в процессе получения в гидрогелевых наореакторах магнетита обработке щелочью и раздвижением макромолекулярных цепей вследствие взаимного электростатического отталкивания COO^- -групп.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны методы получения и изучены физико-химические свойства дисперсных (co)полимерных гидрогелей, в частности гидрогелевых наореакторов для получения наночастиц серебра и магнетита, которые могут использоваться в медицине для создания противожоговых покрытий с повышенной бактерицидной активностью и магнитоуправляемых носителей лекарственных препаратов (в том числе и нерастворимых в воде) с их пролонгированным высвобождением. Проведено сопоставление процессов сорбции гидрогелевыми микрогранулами из объемной и паровой фаз, продемонстрировано различие в механизмах указанных процессов.

1. *Иониты и ионный обмен*, под ред. П.Г. Романкова, Ленинград, Наука, 1996.
2. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская И.А. *Методы исследования ионитов*, Москва, Химия, 1976.
3. Gayet J., Fortier G., *J. Control. Release*, 1996, **38** (2, 3), 177–184.
4. Linden H., Herber S., Olthuis W., *Analyst*, 2003, **128**, 325–331.
5. Ferruzzi G., Pan N., Casey W., *Soil Science*, 2000, **165** (10), 778–792.
6. Majumdar S., Guha A., Sirkar K., *Journal of membrane science*, 2002, **202** (1-2), 253–256.
7. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. *Успехи химии*, 2004, **73** (5), 542–558.
8. Самченко Ю.М., Альтшулер М.А., Цирина В.В., *Доповіді НАН України*, 2003, (12), 136–140.
9. Самченко Ю.М., Ульберг З.Р., Комарський С.А., *Наукові основи розробки лікарських препаратів*, Харків, Основа, 1998, 159–177.
10. Самченко Ю.М., *Коллоидн. журн.*, 2000, **62**, (2), 228–231.

Надійшла до редакції 26.02.2007 р.

Сорбційні властивості (ко)полімерних гідрогелів з нанорозмірною структурою пор

Ю.М. Самченко¹, Н.А. Пасмурцева¹, М.А. Альтишулер²

¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Україна, 03132 Київ, бульв. Вернадського, 42; тел. 424-80-78

²Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА", Україна, 03680 Київ, просп. Палладіна, 46; тел. 257-44-76

Синтезовано високодисперсні гідрогеліві нанореактори з колоїдним сріблом та магнетитом і вивчено процеси їх взаємодії з розчинниками різної природи.

Sorption properties of (co)polymeric hydrogels with nanodimensional pore structure

Yu. Samchenko¹, N. Pasmurtseva¹, M. Altshuler²

¹F.D. Ovcharenko Institute of bio-colloidal Chemistry, NAS of Ukraine, 42; Vernadskyi av., Kyiv 03132, Ukraine, tel.: 424-80-78

²Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining industry "MASMA", 46, Akad. Palladin prosp., Kyiv 03680, Ukraine, tel.: 257-44-76

Highly dispersive hydrogel nanoreactors with colloidal silver and magnetite have been synthesized and their interaction with solvents of different nature have been studied.

Покращуємо екологію !!!

- ✓ Розроблено ефективні способи знешкодження висококонцентрованих залишків, одержаних після очищення стічних вод різного походження, шляхом трансформації їх у твердий практично водонерозчинний стан. Одержані матеріали можуть бути використані при виконанні робіт по плануванню території бід будівництво споруд не житлового призначення, доріг, промислових майданчиків тощо. Показана можливість суттєвого зменшення вологості висококонцентрованих залишків при їх зневодненні методами вакуумної фільтрації або центрифугування (на 17,1 % і 6,9 % відповідно).
- ✓ Розроблено спосіб одержання із шламових відходів глиноземного заводу залізоалюмінійвмісних коагулянтів, які показали високу ефективність при очищенні річкових та промислово-побутових стічних вод.
- ✓ Розроблено оригінальний спосіб переробки відходів поліетилентерефталату, який дозволяє одержувати конструкційні матеріали з заданими експлуатаційними властивостями.

Контактний телефон: 559-20-71