INFRASTRUKTURA I EKOLOGIA TERENÓW WIEJSKICH
INFRASTRUCTURE AND ECOLOGY OF RURAL AREAS

Nr II/2/2016, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, s. 581–588
Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi

DOI: http://dx.medra.org/10.14597/infraeco.2016.2.2.041

CHARAKTERYSTYKA HYBRYDOWYCH MATERIAŁÓW HYDROŻELOWYCH

Anna Drabczyk, Sonia Kudłacik, Katarzyna Bialik-Wąs, Bożena Tyliszczak
Politechnika Krakowska im. T. Kościuszo

CHARACTERISTICS OF HYBRID HYDROGEL MATERIALS

Streszczenie

Hydrożele (in. superabsorbenty, SAPs) należą do grupy polimerów, która ostatnimi czasy staje się coraz bardziej popularna. Związki te znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach ze szczególnym uwzględnieniem medycyny oraz farmacji. W niniejszej pracy dokonano syntezy hydrożeli na bazie chitozanu, a ich matrycę zmodyfikowano produktami pochodzenia naturalnego (tj. ekstraktem z szałwii i pyłkiem pszczelim) oraz nanocząstkami złota bądź srebra. Otrzymane hydrożele zbadano pod kątem zdolności sorpcyjnych, jak również określono ich tendencję do degradacji w symulowanych płynach ustrojowych. Ponadto, określono zwilżalność zsyntezowanych materiałów. Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono, że wprowadzenie dodatków do matrycy hydrożelowej ma wpływ na właściwości fizyko-chemiczne badanych materiałów.

Słowa kluczowe: Hydrożele, nanocząstki, pojemność sorpcyjna, zwilżalność, badania inkubacyjne

Abstract

Hydrogels (known also as superabsorbents, SAPs-Super Absorbent Polymers) belong to the group of polymers, which has recently become increasingly popular. These compounds are used in many fields, with particular emphasis on medicine and pharmacy. In this paper

the synthesis of hydrogels based on chitosan which matrix was modified with products of natural origin (ie. extract of Salvia and bee pollen) and nanoparticles of gold or silver was carried out. The resulting hydrogels were tested for sorption capacity, as well as their tendency to degradation in simulated body fluid was determined. What is more, wettability of the attained materials was also defined. The obtained results confirmed that the introduction of additions to the hydrogel matrix has an impact on the physico-chemical properties of tested materials.

Keywords: *hydrogels, nanoparticles, sorption capacity, wettability, incubation studies*

WPROWADZENIE

Hydrożele polimerowe są to materiały o charakterystycznej budowie, która warunkuje ich nietypowe właściwości. Wyróżniają one te związki na tle innych tworzyw sztucznych, w wyniku czego polimery te znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach ze szczególnym uwzględnieniem medycyny i farmacji. Omawiane materiały składają się z łańcuchów polimerowych, pomiędzy którymi występują liczne wiązania poprzeczne. Układ taki przypomina trójwymiarową sieć, której gęstość usieciowania zależy od ilości owych wiązań poprzecznych. We wnętrzu polimerowej sieci znajdują się wolne przestrzenie, które są zapełniane przez wodę w procesie pęcznienia. Proces ten jest możliwy ze względu na obecność licznych grup hydrofilowych w łańcuchach polimerowych. W kontakcie z wodą dochodzi do dysocjacji owych grup, co indukuje wystąpienie dodatkowych oddziaływań elektrostatycznych. Obserwowane jest odpychanie się jednoimiennych jonów, w konsekwencji czego dochodzi do zwiększania się odległości pomiędzy łańcuchami polimerowymi, a tym samym do powiększenia się wolnej przestrzeni dostępnej dla wody. Do matrycy hydrożelowej wprowadzane są różnorodne dodatki, które powodują zmianę właściwości fizykochemicznych materiału. W niniejszej pracy matrycę zmodyfikowano poprzez dodanie ekstraktu z szałwii oraz pyłku pszczelego. Obydwa wymienione dodatki charakteryzują się bogatym składem chemicznym. Zawierają m.in. szereg witamin i minerałów, dzięki czemu znajdują zastosowanie w medycynie bądź farmacji. Wprowadzane do matrycy polimerowej nanocząstki złota lub srebra również stanowią bardzo interesujący materiał, który jest wykorzystywany m. in. w medycynie. Warto także zauważyć, że wspominane nanocząstki charakteryzują się właściwościami przeciwbakteryjnymi.

MATERIAŁ I METODY

Pierwszym krokiem w prowadzonej syntezie było sporządzenie 0,05 % roztworu kwasu octowego, a następnie rozpuszczenie w nim odpowiednich ilości żelatyny, chitozanu oraz Beetosanu (chitozanu otrzymanego w wyniku wieloetapowej obróbki chemicznej martwych pszczół). Kolejno, do otrzymanego roztworu dodano 0,5 % roztwór pyłku pszczelego, ekstrakt z szałwii oraz nanocząstki złota bądź srebra. W następnej kolejności dodano czynnik sieciujący (diakrylan poli(glikolu etylenowego); M_w=700g/mol) oraz fotoinicjator (2-hydroksy-2-metylopropiofenon, Darocur 1173). Uzyskaną w ten sposób mieszaninę wylewano na szalkę Petriego i poddawano działaniu promieniowania UV przez 1-2 min. Do procesu fotopolimeryzacji wykorzystano lampę Emita VP-60 o mocy 120 W, stosowana długość fali λ=320 nm.

Tabela 1. Skład otrzymanych kompozycji.
Table 1. The composition of reserwed mixtures

Lp.	Chitozan (1,5%)	Beetosan (1,5%)	Żelatyna (2%)	Szałwia	Pyłek pszczeli	Fotoinicjator	PEGDA 700	NanoAg	NanoAu
1	15 ml	15 ml	20 ml	2,5 ml	2,5 ml	0,25 ml	8 ml	-	-
2	15 ml	15 ml	20 ml	2,5 ml	2,5 ml	0,25 ml	8 ml	3 ml	-
3	15 ml	15 ml	20 ml	2,5 ml	2,5 ml	0,25 ml	8 ml	-	3 ml

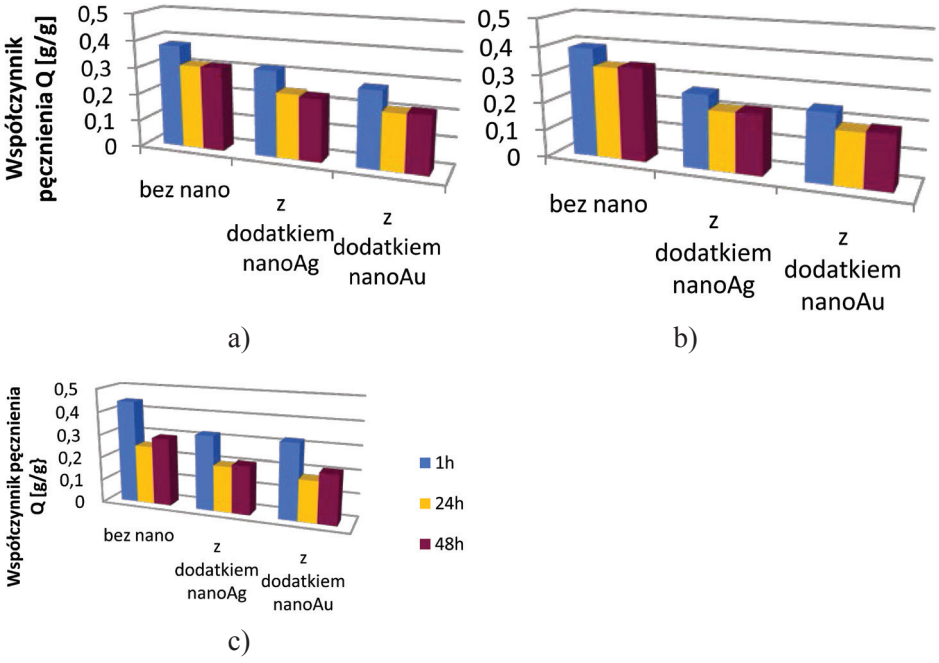
Otrzymane kompozycje wysuszono w temperaturze pokojowej, a następnie wycięto z nich próbki i poddano następującym badaniom:

- badania inkubacyjne – próbki zsyntezowanych hydrożeli zanurzono w 50 ml następujących płynów: woda destylowana oraz symulowane płyny ustrojowe (tj. płyn Ringera oraz SBF), po czym inkubowano przez 7dni w temperaturze 310˚C. Przez cały okres inkubacji monitorowano pH roztworów, w których zanurzone były próbki.
- badanie określające zdolność sorpcyjną – wysuszoną i zważoną próbkę umieszczono w wodzie destylowanej, symulowanym płynie ustrojowym (SBF) oraz płynie Ringera; po czym po upływie 1 h, 24 h, 48 h spęczniałe próbki oddzielano od roztworów oraz ponownie ważono. Zdolność pęcznienia określano uwzględniając masę suchej i spęczniałej próbki.
- badanie określające zwilżalność próbki – na powierzchnię próbki nanoszono kroplę wody destylowanej, a następnie określano kąt zwilżania, jak również sposób oddziaływania między próbką a naniesionym płynem.

WYNIKI I DYSKUSJA

- Badanie zdolności sorpcyjnej

Na umieszczonym poniżej **Rysunku 1.** zaprezentowano wyniki przeprowadzonych badań zdolności sorpcyjnych, ukazując wyliczone współczynniki pęcznienia dla poszczególnych kompozycji.



Rysunek 1. Wyniki badań pęcznienia zsyntezowanych materiałów w: a) płynie Ringera, b) SBF, c) wodzie destylowanej.
Figure 1. Results of swelling studies of obtained materials in: a) Ringer's liquid, b) SBF, c) distilled water.

Przeprowadzone badania dowodzą, że zsyntezowane materiały charakteryzują się niewielką zdolnością pęcznienia. Największe współczynniki pęcznienia Q wyliczono dla próbek pęczniejących w wodzie destylowanej, natomiast najmniejsze określono dla roztworu SBF. Wynika to z faktu, że roztwór ten zawiera wiele jonów, które wpływają na zwiększenie gęstości usieciowania struktury hydrożelowej, a tym samym na zmniejszenie się wolnych przestrzeni dostępnych dla wody. Dlatego też największe pęcznienie obserwuje się w wodzie destylowanej, w której to nie występują żadne jony. Co więcej, pod wpływem wody do-

chodzi do dysocjowania grup funkcyjnych w strukturze hydrożelu, co powoduje wystąpienie szeregu oddziaływań elektrostatycznych. W efekcie obserwuje się zwiększanie się odległości pomiędzy łańcuchami makrocząsteczki polimerowej.

Największe pęcznienie stwierdzono po godzinie pomiaru, natomiast po upływie 24, a następnie 48 godzin zdolność sorpcyjna próbek ulega zmniejszeniu. Być może jest to związane z częściową degradacją materiału, który ulega rozpadowi w danym roztworze.

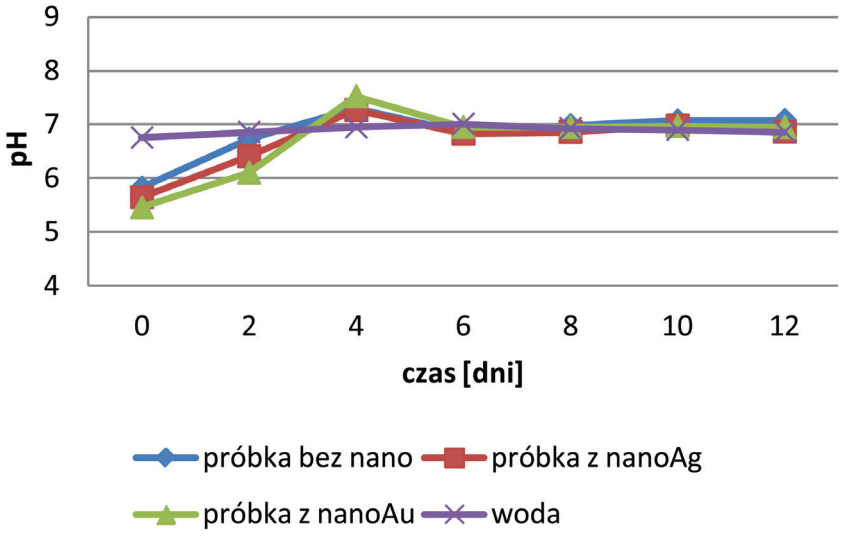
Kompozycje z dodatkiem nanocząstek srebra w porównaniu z kompozycjami z dodatkiem nanocząstek złota cechują się bardzo zbliżonymi zdolnościami sorpcyjnymi. Nieco większą pojemność sorpcyjną wykazuje kompozycja bez obecności nanocząstek w matrycy polimerowej. Prawdopodobnie, wynika to z faktu chelatowania niektórych grup funkcyjnych przez nanocząstki, co ogranicza ich oddziaływanie – odpychanie elektrostatyczne, a tym samym nie dochodzi do zwiększania się odległości pomiędzy łańcuchami polimerowymi.

- Badania inkubacyjne

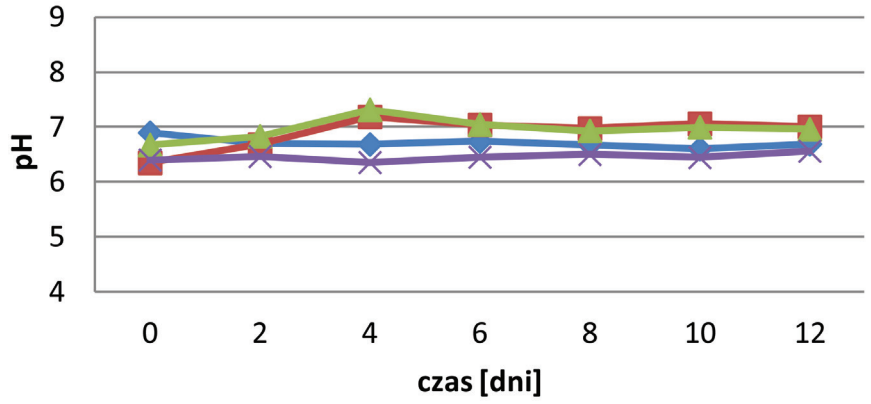
Na **Rysunku 2.** przedstawiono przebieg badań inkubacyjnych poszczególnych kompozycji.

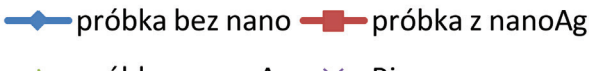
Przeprowadzone badania inkubacyjne miały na celu określenie, czy dana próbka ma tendencję do degradacji w symulowanych płynach ustrojowych. Przejawiałaby się ona gwałtownymi zmianami pH roztworu, w którym przebiega inkubacja. Byłyby one efektem rozpadu makrocząsteczki i wydzielania się niskocząsteczkowych produktów owego rozkładu. W niniejszych badaniach obserwowane jest utrzymywanie się pH roztworów na zbliżonym poziomie, co dowodzi, że nie doszło do degradacji zsyntezowanych kompozycji.

a)

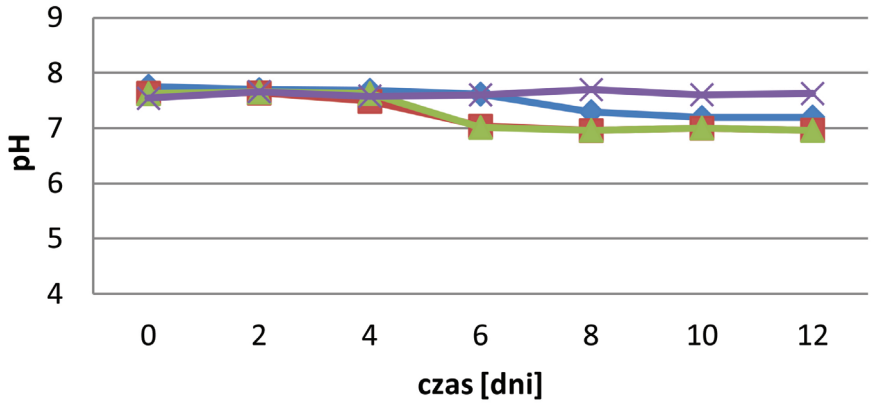


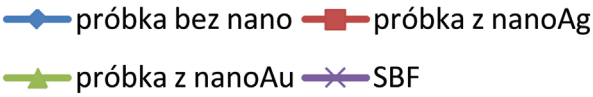
b)





c)





Rysunek 2. Wartości pH zmierzone dla poszczególnych kompozycji hydrożelowych w toku inkubacji w: a) wodzie destylowanej, b) płynie Ringera, c) SBF.
Figure 2. pH values measured for particular hydrogel compositions during incubation studies in: a) distilled water, b) Ringer's liquid, c) SBF.

- Badania określające zwilżalność próbek

Rysunek 3. Proces zwilżania powierzchni zsyntezowanych materiałów wodą destylowaną; 3a – materiał hybrydowy bez dodatku nanocząstek; 3b – materiał hybrydowy z nanocząstkami złota.
Figure 3. The process of surface wetting of the synthesized materials with distilled water; 3a – hybrid material without the addition of nanoparticles; 3b – hybrid material containing gold nanoparticles.

Dla badanych próbek określono następujące kąty zwilżania:

- Średni kąt zwilżania dla próbki bez dodatku nanocząstek: 87,2 [deg.]
- Średni kąt zwilżania dla próbki z dodatkiem nanocząstek złota: 81,1 [deg.]

Wyznaczone kąty zwilżania potwierdzają, że otrzymane materiały hydrożelowe należą do grupy związków hydrofilowych (kąty < 90°). Uzyskane wyniki są bardzo zbliżone, jednakże kompozycja z dodatkiem nanocząstek złota w matrycy hydrożelowej jest w niewielkim stopniu bardziej hydrofilowa, ponieważ charakteryzuje się nieco mniejszym kątem zwilżania (81,1) w porównaniu z próbką niezawierającą nanocząstek (87,2).

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zsyntezowane kompozycje charakteryzują się niewielkimi zdolnościami pęcznienia. Wykazano także, że nie ulegają degradacji w symulowanych płynach ustrojowych. Co więcej, badania inkubacyjne potwierdziły buforujący charakter kompozycji hydrożelowych, gdyż pH badanych roztworów w toku całej inkubacji utrzymywało się na podobnym poziomie. Stwierdzono również, że kompozycja z dodatkiem nanocząstek cechuje się mniejszym kątem zwilżania w porównaniu do kompozycji nie zawierającej takiego dodatku.

LITERATURA

Ahmed E. M., (2015) *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review*, Journal of Advanced Research 6, 105–121

Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E., (2010) Theoretical *description of hydrogel swelling: A review*, Iranian Polymer Journal, 19 (5): 375-398

Gemeinhart R., Guo Ch., (2004) *Fast Swelling Hydrogels System, [W:] Reflexive Polymers and Hydrogels: Understanding and Designing Fast Responsive Polymeric Systems*, Yui N., Mrsny R. J., Park K., CRC Press, 245-257

Tyliszczak B., Pielichowski K. (2007) *Charakterystyka matryc hydrożelowych – zastosowania biomedyczne superabsorbentów polimerowych*, Czasopismo Techniczne, Wyd. Politechniki Krakowskiej, 159-167

Badania wspierane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju **(Grant Lider / 033/697 / L – 5/13 / NCBR / 2014)**

Mgr inż. Anna Drabczyk, inż. Sonia Kudłacik, dr inż. Katarzyna Bialik-Wąs,
dr inż. Bożena Tyliszczak
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Katedra Chemii i Technologii Polimerów
Ul. Warszawska 24, 31-155 Krakow

Wpłynęło: 18.04.2016
Akceptowano do druku: 1.06.2016