

Н. Г. Носова, О. В. Майкович, О. Ю. Борденюк, М. В. Яковів, С. М. Варваренко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії
nnosova2121@gmail.com

АРМУВАННЯ АЛЬГІНАТ-ЖЕЛАТИНОВОГО ГІДРОГЕЛЮ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМ ПОЛІПРОПІЛЕНОВИМ МІКРОВОЛОКНОМ

<https://doi.org/>

Подано метод модифікування поліпропіленових планарних поверхонь та мікрОВОЛОКОН через ковалентне прищеплення наношару поліакрилової кислоти за вільно-радикальним механізмом. Після прищеплення наношарів гідрофобна поверхня поліпропілену набуває гідрофільних властивостей, що підтверджено зміною вільної поверхневої енергії на планарних поверхнях і зміною величини водоутримання мікрОВОЛОКНАМИ до та після модифікування. У разі використання для армування альгінат-желатинового гідрогелю модифікованих мікрОВОЛОКОН (1 % в гідрогелі) досягається значне (на 100 %) підвищення його механічних властивостей.

Ключові слова: поліпропілен, мікрОВОЛОКНО, акрилова кислота, наношар, поліпероксид.

Вступ

Останнім часом посилилась необхідність у розробленні нових гідрогелів, які разом з гідрофільними властивостями повинні володіти й іншими цільовими характеристиками, такими як газопроникність, сумісність з біологічними тканинами, здатністю сорбувати та дозовано вивільняти ліки, бути оптично прозорими для візуального контролю за раною, мати високу механічну міцність тощо [1–3].

Для досягнення всіх вказаних властивостей в одному матеріалі розробляються багатошарові, композитні, наповнені та комбіновані гідрогелі. Велику увагу приділено створенню багатошарових та/або багатокомпонентних гідрогелів, які контактують із тканинами організму, так званих гідрогелевих раневих пов'язок. Як основа або складові компоненти таких пов'язок використовують різні типи структурованих синтетичних та природних полімерів: полівініловий спирт, поліакрилова кислота та її кополімери, гіалуронат, його суміші з желатином або суміш желатину з колагеном, хітозаном, альгінатом натрію, пектином. Перевага таких матеріалів полягає в можливості зміни складу і структури через підбір полімерів з різними функціональними групами, що у

широкому діапазоні дає змогу керувати властивостями полімерної матриці.

Проте незадовільні фізико-механічні характеристики гідрогелевих матеріалів, особливо комбінованих в стані набрякання, істотно обмежує їх застосування в медицині [4].

Відомі підходи для підвищення міцності полімерних гідрогелів передбачають збільшення вмісту полімеру та кількості поперечних зв'язків у його структурному каркасі, але це часто призводить до істотного погіршення інших важливих характеристик (зменшення швидкості набрякання та рівноважного ступеня набрякання, швидкості та повноти сорбції та десорбції лікарських препаратів) [5, 6].

Одним із методів, який призводить до покращення, є інкорпорування в матрицю гідрогелю додаткового полімерного виробу (волокна, тканини), який би виконував функцію несучого, армувального елемента. Проте більшість полімерів мають низьку вільну поверхневу енергію і їх поверхня, яка перебуває на межі розділу фаз із водним середовищем гідрогелю, потребує модифікування. Це стосується, насамперед, поліолефінів як одного з найпоширеніших полімерів, які використовуються в медичній галузі. Вони

належать до малореакційноздатних та є несумісними з водним середовищем гідрогелю.

Тому особливо важливим є створення можливостей для формування на поверхнях полімерів шарів, які надають їм нових спеціальних властивостей для застосування їх у виробництві композиційних гідрогелевих матеріалів [7–10].

Сьогодні для здійснення прищеплення до поверхні використовують різноманітні методи, серед яких найпоширенішим є формування прищеплених шарів за вільно-радикальним механізмом, а саме при УФ-, γ -опроміненні або обробленні плазмою полімерних поверхонь [11, 12]. Вказані методи, за різних ступенів їх ефективності, об'єднує складність апаратурного оформлення та обмеження, які накладаються рельєфом виробу та безпекою застосування.

У низці попередніх публікацій показано, що планарні поліпропіленові поверхні можуть бути функціоналізовані внаслідок прищеплення до них поліпероксидного шару та подальшим їх модифікуванням через здійснення полімеризації функціональних мономерів від поверхні або прищепленням полімерних ланцюгів до поверхні [13, 14].

Для армування гідрогелевих матеріалів доцільно використовувати поліпропіленове мікрОВОЛОКНО, яке у початковому стані не вдається навіть рівномірно диспергувати у середовищі гідрогелю і тим більше не можна очікувати підвищення фізико-механічних властивостей гідрогелю. Підсилення ступеня взаємодії можна досягнути модифікуванням поверхні поліпропіленового мікрОВОЛОКНА з наданням їй гідрофільності та змочуваності у водних середовищах.

Мета роботи – сформувати на поверхні поліпропіленового мікрОВОЛОКНА нанощари функційного полімеру, які надають йому спеціальних властивостей для застосування для армування альгінат-желатинового гідрогелю.

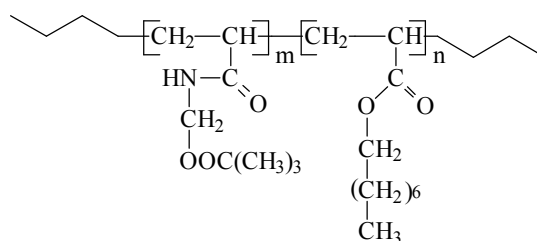
Матеріали та методи досліджень

Реагенти. Акрилову кислоту (АК) виробництва фірми Aldrich (вміст основної речовини 98,5 %) використовували без додаткового очищення.

Матеріали – поліпропілен (PP, Montel Profax) у вигляді підкладинок розміром 20×20×3

мм³ та поліпропіленове мікрОВОЛОКНО діаметром 25 мкм та довжиною волокон 6 мм.

Модифікування пероксидним кополімером поверхні поліпропіленового мікрОВОЛОКНА та поліпропіленових пластинок виконували кополіпероксидом N-[(трет-бутилперокси)-метил]акриламід-ко-октилметакрилату (ПА-ОМА рис.1), синтезованим за методикою, описаною в [15]. Нанесення кополіпероксиду з його 1 % розчину в гексані на поліпропіленові поверхні здійснювали за методикою, описаною в [16]. Пластинки та мікрОВОЛОКНО із нанесеним на їх поверхню шаром поліпероксиду прогрівали в герметичному боксі в атмосфері аргону упродовж 10 годин за температури 110 °С. Після прогріву пластинки та мікрОВОЛОКНО відмивали в апараті Сокслета гексаном упродовж 4-х годин і висушували у вакуумі до постійної маси.



де $m=5-15$, $n=95-85$, $M.M.=15000-20000$ г/моль

Рис. 1. Структурна формула кополіпероксиду N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід-ко-октилметакрилату

Модифікування пероксидованої поверхні поліпропілену нанощарами поліакрилової кислоти проводили з водного або метанольного розчину в присутності ініціатора персульфату калію (ПСК) (у разі прищеплення у воді) або динітрилазобісізомаєсної кислоти (ДАК) (у разі прищеплення у метанолі) за температури 100 °С, час модифікування 12 годин, концентрація акрилової кислоти 4 %.

Нанощари поліакрилової кислоти на поверхні модифікованого поліпропілену нейтралізували 2 %-м розчином гідрооксиду калію за температури 50 °С упродовж 5 годин.

Після оброблення зразки промивали дистильованою водою до нейтрального рН та висушували.

Альгінат-желатинові гідрогелі армовані модифікованим поліпропіленовим мікрОВОЛОКНОМ

отримували у разі змішування розчинів альгінату натрію та желатину, пластифікатору (гліцерин та/або поліетиленгліколь), кальцієвої солі (кальцій хлориду/кальцій глюконату/кальцій цитрату) та поліпропіленового мікрОВОлокна у заданій пропорції. Вміст полімерів (альгінату натрію та желатину) у зразку становить 3 %. Температура 40 °С, тривалість 1 година.

Визначення вільної поверхневої енергії (дисперсійної та водневої складової) виконували, вимірюючи крайовий кут змочування двох рідин – води та метилену йодистого. Вільну поверхневу енергію розраховували за методикою, описаною в [17].

Величину водоутримування поліпропіленового мікрОВОлокна (маса води, яку утримує одиниця маси мікрОВОлокна) визначали за методикою, описаною в [18].

Інфрачервону спектроскопію з Фур'є перетворенням із згасаючим повним відбиттям (ATR FTIR) здійснювали при використанні спектрометра IFS55 (Bruker, Німеччина).

Результати досліджень та їх обговорення

У роботі представлено дослідження щодо модифікування пероксидованої поверхні поліпропіленових мікрОВОлокон за методом «прищеплення від» наночастинами поліакрилової кислоти. Вибір акрилової кислоти як мономера обумовлений наявністю в її структурі карбоксильних груп. Модифіковане поліакриловою кислотою поліпропіленове мікрОВОлокно можна використати для армування комбінованих гідрогелів на основі альгінату натрію та желатину. У разі структурування солями кальцію компонентів гідрогелю в присутності модифікованого поліпропіленового мікрОВОлокна будуть утворюватись додаткові зв'язки з його поверхнею внаслідок формування міжмолекулярних зв'язків іонної природи за рахунок утворення кальцієвих солей.

Прищеплення наночастинок поліакрилової кислоти здійснювали під час проходження реакції радикальної полімеризації внаслідок ініціювання пероксидними групами з прищепленого на поверхні поліпропілену поліпероксидного шару.

У разі термічного розпаду пероксидної групи поліпероксиду утворюються радикали на поверхні та в розчині. За рахунок радикалів, які

локалізовані у шарі поліпероксиду, відбувається ініціювання полімеризації та ріст полімерного ланцюга від поверхні (рис. 2). Крім того, радикали, які переходять у розчин мономера, ініціюють його полімеризацію та ріст макроланцюгів в об'ємі. Їх ковалентне приєднання відбувається під час рекомбінації з радикалами, утвореними на поверхні.

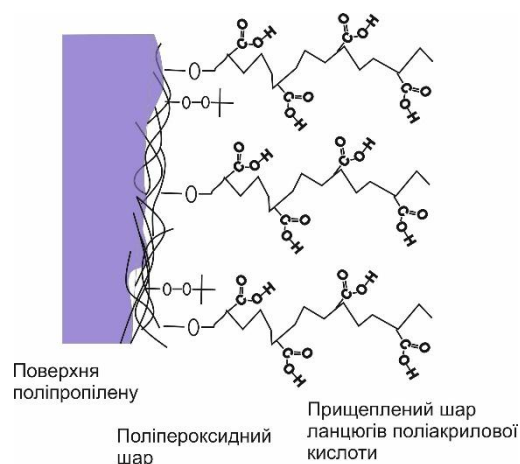


Рис. 2. Схематичне відображення поверхні поліпропіленового мікрОВОлокна, модифікованого кополіпероксидом та ланцюгами поліакрилової кислоти

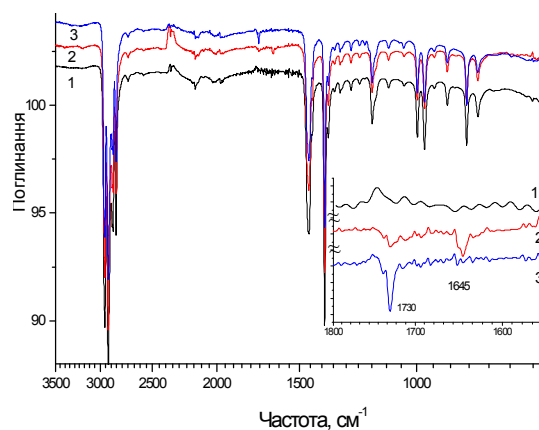


Рис. 3. ATR FTIR спектри вихідного поліпропіленового мікрОВОлокна (1), мікрОВОлокна, до якого було прищеплено шар поліпероксиду (2) та мікрОВОлокна, модифікованого поліакриловою кислотою (3). У додатковому вікні графіка наведено ділянки спектрів у області поглинання карбоксильних груп

Для підтвердження перебігу процесів модифікування поверхні наночастинами поліакрилової кислоти виконували дослідження з використанням ATR FTIR спектроскопії. На рис.

З наведено спектри поверхні поліпропіленового мікрОВОЛОКНА, які ілюструють окремі етапи його модифікування. Спектр 1 – це спектр вихідного поліпропіленового мікрОВОЛОКНА (PP), спектр 2 отримано після прищеплення шару кополіпероксиду N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід-ко-октилметакрилату (PPпер.) та спектр 3 – це спектр поліпропіленового мікрОВОЛОКНА, поверхня якого була модифікована макроланцюгами поліакрилової кислоти ((PPпер.)+АК(вода)).

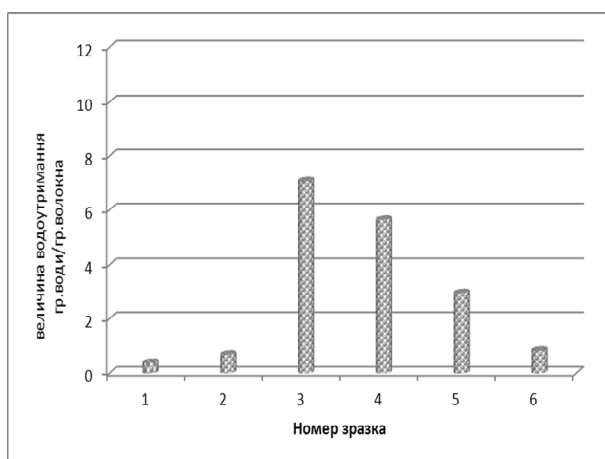


Рис. 4. Зміна величини водоутримання поліпропіленового мікрОВОЛОКНА на різних стадіях модифікації: 1 – поліпропілен; 2 – пероксидований поліпропілен; 3 – пероксидований поліпропілен, модифікований АК у водному середовищі; 4 – пероксидований поліпропілен модифікований АК у водному середовищі в присутності ПСК; 5 – пероксидований поліпропілен, модифікований АК у метанолі; 6 – пероксидований поліпропілен, модифікований АК у метанолі в присутності ДАК

Для оцінювання змін властивостей поверхні поліпропіленових мікрОВОЛОКОН після прищеплення наночарів поліакрилової кислоти проводили визначення величини водоутримання (рис. 4). Для контролю перебігу процесів модифікування мікрОВОЛОКНА здійснювали в аналогічних умовах модифікування планарних поліпропіленових поверхонь та реєстрували зміни вільної поверхневої енергії (табл. 1). З даних, наведених на рис. 4, можна побачити, що немодифіковане поліпропіленове мікрОВОЛОКНО практично не має здатності утримувати воду. Прищеплення наночару поліпероксиду до поверхні мікрОВОЛОКОН збільшує водоутримання.

Потрібно зауважити, що такі результати добре узгоджуються з дослідженнями, отриманими в аналогічних умовах на зразках планарних поверхонь поліпропілену. Зокрема, воднева складова вільної поверхневої енергії немодифікованої поверхні поліпропілену на планарних зразках становила $2,8 \pm 0,2$ мН/м, а у поверхні модифікованої шаром кополіпероксиду воднева складова збільшувалась до $5,2 \pm 0,2$ мН/м. При тому збільшення водневої складової на планарній поверхні адекватно відображається на пропорційному прирості водоутримуючих властивостей мікрОВОЛОКНА, модифікованого поліпероксидом. Гідрофільні властивості поліпропіленової поверхні істотно зростають у разі прищеплення до неї за методом “полімеризації від” поліакрилової кислоти. На планарній поверхні поліпропілену, модифікованій за порівняльних умов, воднева складова вільної поверхневої енергії збільшується до $18 \div 23$ мН/м під час модифікування поліакриловою кислотою (у водному середовищі).

Таблиця 1

Поверхневі характеристики модифікованих планарних поверхонь поліпропілену

	Поверхня	Складові та сумарна вільна поверхнева енергія, мН/м		
		λ_s^d	λ_s^h	λ_s
1	PP	30,60	2,83	33,43
2	PP+ПА-ОМА (PPпер.)	31,62	5,25	36,88
3	(PPпер.)+АК (вода)	21,46	22,29	43,75
4	(PPпер.)+АК (вода+ПСК)	23,48	18,99	42,47
5	(PPпер.)+АК (метанол)	29,23	3,55	32,78
6	(PPпер.)+АК (метанол+ДАК)	38,15	3,40	41,54

За даними табл. 1 бачимо, що проведення аналогічного процесу в середовищі метилового спирту [(PPпер.)+АК(метанол) та (PPпер.)+АК(метанол+ДАК)] зразки 5 і 6 з табл. 1, а також використання додаткових ініціаторів радикальної полімеризації [(PPпер.)+АК(вода+ПСК) та (PPпер.)+АК(метанол+ДАК)] зразки 4 та 6 з табл. 1 не дають

змоги досягати вищих ступенів гідрофілізації поверхні.

До недоліків модифікування поверхні поліакриловою кислотою можна зарахувати факт, виявлений під час її висушування. У шарі поліакрилової кислоти завдяки цьому відбуваються міжланцюгові взаємодії з утворенням ангідридних зв'язків, що призводить до відносного зниження гідрофільної складової поверхневої енергії. Встановлено, що руйнування цих зв'язків на зразках поліпропіленового мікрОВОлокна досягається при його обробленні розчином гідроксиду калію. Дані величин водоутримання, отримані після такої процедури, демонструють істотне зростання гідрофільності поверхні (рис. 5).

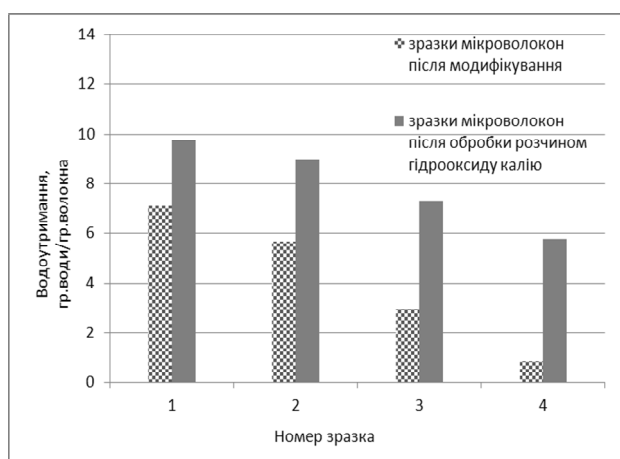


Рис. 5. Зміна величини водоутримання: 1 – пероксидований поліпропілен, модифікований АК у водному середовищі; 2 – пероксидований поліпропілен, модифікований АК у водному середовищі в присутності ПСК; 3 – пероксидований поліпропілен, модифікований АК у метанолі; 4 – пероксидований поліпропілен, модифікований АК у метанолі в присутності ДАК

Таке зростання, крім руйнування ангідридних зв'язків, більшою мірою, пов'язане з нейтралізацією карбоксильних груп поліакрилової кислоти.

Виконані дослідження дають змогу вважати, що найефективнішим методом досягнення гідрофільності поверхні поліпропіленових мікрОВОлокна є прищеплення ланцюгів поліакрилової кислоти у водному середовищі з подальшим обробленням такої поверхні розчином гідроксиду калію.

Отримані модифіковані поліакриловою кислотою мікрОВОлокна використано для армування під час синтезу комбінованих гідрогелів на основі альгінату натрію та желатину. На рис. 6 наведено залежність зміни максимального навантаження (до руйнування) армованого гідрогелевого матеріалу від кількості введеного волокна.

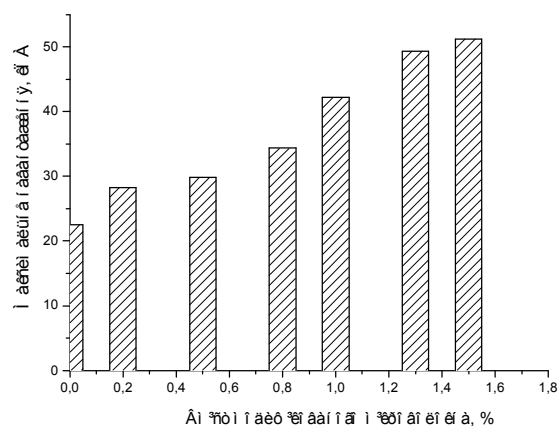


Рис. 6. Залежність максимального (до руйнування) навантаження від вмісту в гідрогелі поліпропіленового мікрОВОлокна ($l=6$ мм, $d=25$ мкм)

Показано, що при введенні модифікованого мікрОВОлокна, міцність комбінованих альгінат-желатинових гідрогелів зростає прямопропорційно до кількості введеного мікрОВОлокна до концентрації 1,3 % та з виходом на плато при подальшому збільшенні. Отже, під час використання модифікованих поліакриловою кислотою мікрОВОлокна отримано армовані альгінат-желатинові гідрогелі із задовільними фізико-механічними властивостями.

Висновки

Показано взаємозв'язок між зміною параметрів вільної поверхневої енергії планарних зразків поліпропілену та зростанням величини водоутримання модифікованого поліпропіленового мікрОВОлокна. Встановлено, що у разі прищеплення наночарів поліакрилової кислоти відбувається гідрофілізація гідрофобної поверхні поліпропілену. Виявлено умови модифікування, за яких до 24 разів зростає ступінь гідрофілізації порівняно з вихідним поліпропіленом.

Використання поліпропіленових мікрОВОлокна, поверхня яких містить карбоксильні

групи для армування гідрогелю, приводить до утворення (при структуруванні іонами кальцію) додаткових міжмолекулярних зв'язків іонної природи між компонентами гідрогелю та поверхнею мікрОВОЛОКНА й істотно збільшує (на 100 %) міцність отриманого матеріалу.

References

1. Koehler, J., Brandl, F. P., & Goepferich, A. M. (2018). Hydrogel wound dressings for bioactive treatment of acute and chronic wounds. *European Polymer Journal*, 100, 1–11. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.046
2. Hennink, W., & Nostrum, C. V. (2012). Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 223–236. doi: 10.1016/j.addr.2012.09.009
3. Alaei, J., Boroojerdi, S. H., Rabiei, Z. (2005). Application of hydrogels in drying operation. *Petrol Coal*, 47(3), 32–37.
4. Boateng, J., Burgos-Amador, R., Okeke, O., & Pawar, H. (2015). Composite alginate and gelatin based bio-polymeric wafers containing silver sulfadiazine for wound healing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 63–71. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.04.048
5. Oyen, M. L. (2013). Mechanical characterisation of hydrogel materials. *International Materials Reviews*, 59(1), 44–59. doi: 10.1179/1743280413y.0000000022
6. Khan, A., Othman, M. B. H., Razak, K. A., & Akil, H. M. (2013). Synthesis and physicochemical investigation of chitosan-PMAA-based dual-responsive hydrogels. *Journal of Polymer Research*, 20(10). doi: 10.1007/s10965-013-0273-7
7. Peppas, N. A., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J. H., & Zhang, J. (2000). Physicochemical Foundations and Structural Design of Hydrogels in Medicine and Biology. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2(1), 9–29. doi: 10.1146/annurev.bioeng.2.1.9
8. Schoener, C. A., Hutson, H. N., & Peppas, N. A. (2012). pH-responsive hydrogels with dispersed hydrophobic nanoparticles for the oral delivery of chemotherapeutics. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 101A(8), 2229–2236. doi: 10.1002/jbm.a.34532
9. Uyama, Y., Kato, K., & Ikada, Y. (n.d.). Surface Modification of Polymers by Grafting. *Grafting/Characterization Techniques/Kinetic Modeling Advances in Polymer Science*, 1–39. doi: 10.1007/3-540-69685-7_1
10. Tirrell, M., Kokkoli, E., & Biesalski, M. (2002). The role of surface science in bioengineered materials. *Surface Science*, 500(1-3), 61–83. doi: 10.1016/s0039-6028(01)01548-5
11. Reznickova, A., Kvitek, O., Kolarova, K., Smejkalova, Z., & Svorcik, V. (2017). Cell adhesion and proliferation on poly(tetrafluoroethylene) with plasma-metal and plasma-metal-carbon interfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(6S1). doi: 10.7567/jjap.56.06gg03
12. Granados, E., Martinez-Calderon, M., Gomez, M., Rodriguez, A., & Olaizola, S. M. (2017). Photonic structures in diamond based on femtosecond UV laser induced periodic surface structuring (LIPSS). *Optics Express*, 25(13), 15330. doi: 10.1364/oe.25.015330
13. Varvarenko, S., Voronov, A., Samaryk, V., Tarnavchik, I., Roiter, Y., Minko, S., ... Voronov, S. (2011). Polyolefin surface activation by grafting of functional polyperoxide. *Reactive and Functional Polymers*, 71(2), 210–218. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.11.028
14. Nosova, N., Roiter, Y., Samaryk, V., Varvarenko, S., Stetsyshyn, Y., Minko, S., ... Voronov, S. (2004). Polypropylene surface peroxidation with heterofunctional polyperoxides. *Macromolecular Symposia*, 210(1), 339–348. doi: 10.1002/masy.20045063
15. Samaryk, V., Tarnavchik, I., Voronov, A., Varvarenko, S., Nosova, N., Kohut, A., & Voronov, S. (2009). A New Acrylamide-Based Peroxide Monomer: Synthesis and Copolymerization with Octyl Methacrylate. *Macromolecules*, 42(17), 6495–6500. doi: 10.1021/ma901211s
16. Samaryk, V., Voronov, A., Tarnavchik, I., Varvarenko, S., Nosova, N., Budishevskaya, O., Kohut, A., Voronov S. (2012) Formation of Coatings with Tailored Properties on Polyperoxide-Modified Polymeric Surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 74(4), 687–696. doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.07.015
17. Van Krevelen, D. V. (1976). *Svoystva i khimicheskoye stroeniye polimerov*. Moscow: Khimiya.
18. Hogt, A. H., Meijer, J., & Jelenič, J. (1997). Modification of polypropylene by organic peroxides. *Reactive Modifiers for Polymers*, 84–132. doi: 10.1007/978-94-009-1449-0_2

Н. Г. Носова, О. В. Майкович, О. Ю. Борденюк, М. В. Яковів, С. М. Варваренко

N. G. Nosova, O. V. Maikovych, O. Yu. Bordeniuk, M. V. Yakoviv, S. M. Varvarenko
Lviv Polytechnic National University,
Department of Organic Chemistry

**REINFORCEMENT OF ALGINATE-GELATIN HYDROGEL USING
FUNCTIONALIZED POLYPROPYLENE MICROFIBER**

In this paper the method of modification of polypropylene planar surfaces and microfibers through covalent grafting of a polyacrylic acid nanolayer by a free radical mechanism is presented. After grafting of the nanolayers, the hydrophobic surface of the polypropylene acquires hydrophilic properties. These changes are confirmed by the alteration of the free surface energy on the planar surfaces and by the increase of retained water by the microfibers before and after modification. Reinforcing of the alginate-gelatin hydrogel by modified microfibers (1% in the hydrogel) allows to achieve a significant (100%) increase of its mechanical properties.

Key words: polypropylene, microfiber, acrylic acid, nanolayer, polyperoxide.