

УДК 544.773.432

СУПРУН Н.П.*, БЕРЕЗА-КІНДЗЕРСЬКА Л.В.**,
БРИЧКА А.В.***, БРИЧКА С.Я.*

*Київський національний університет технологій та дизайну

**Національний університет харчових технологій

***Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України

СИНТЕЗ НАПОВНЕНИХ АЛЮМОСИЛКАТНИМИ НАНОТРУБКАМИ АГАР-АГАРОВИХ ГЕЛІВ ДЛЯ РАНОВИХ ПОКРИТТІВ

Мета. Одержати та дослідити серію агар-агарових гідрогелів з метою виявлення впливу нанорозмірного матеріалу наповнювача на їхні фізико-хімічні характеристики.

Методика. Застосовано сучасні методи фізико-хімічного аналізу для дослідження морфології та складу гідрогелів на основі агар-агару, наповнених галлоїзитними алюмосилкатними нанотрубками.

Результати. З використанням методів скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного спектроскопічного хімічного аналізу та інфрачервоної спектроскопії проведено дослідження структури і властивостей синтезованих нанокompatитних гідрогелів.

Наукова новизна. Вперше синтезовано нанокompatитні гідрогелі на основі природного полісахариду агар-агару, наповнені галлоїзитними алюмосилкатними нанотрубками, досліджено їхні структурно-морфологічні та спектральні властивості.

Практична значимість. Отримані матеріали можуть бути використані при розробці ранових покриттів, косметичних засобів і як носії лікарських речовин.

Ключові слова: нанокompatитний гідрогель, агар-агар, нанотрубка, інфрачервона спектроскопія.

Вступ. Гелі – драглисті тіла, що складаються з тривимірного полімерного каркаса і рідини, представляють широкий спектр різноманітних функціональних матеріалів, які займають проміжне становище між рідинами і твердими тілами. Гелі відрізняються інколи унікальними механічними, оптичними та електричними властивостями, що визначає їхнє широке застосування в промисловості та побуті. Структурована система надає гелям механічних властивостей твердих тіл: відсутність плинності, здатність зберігати форму, міцність, здатність до пружної і еластичної деформації. Останнім часом велику увагу привертають гелі на основі біополімерів, які відрізняються від синтетичних полімерів відсутністю токсичності, біосумісністю з живими системами, сприятливим біологічним розкладанням і доступністю. Серед біополімерів найбільш широке використання знаходять полісахариди.

Аналіз останніх публікацій по проблемі. Нанокompatитні гідрогелі представляють собою тривимірні зшиті полімерні сітки, наповнені наночастинками або наноматеріалами, такими, як пласкі глини і дискретні неорганічні наночастинки. Такі системи знаходять широке використання в сучасній біомедицині в області інженерії тканин тіла [1], для створення систем доставки ліків [2], а також в якості біосенсорів [3]. Введення наповнювачів надає гелям відмінних механічних властивостей, що в свою чергу сприяє подоланню певних обмежень, які мають звичайні полімерні гідрогелі [4-6]. Наномедицина застосовує можливості та об'єкти нанотехнологій з метою діагностики та лікування захворювань або

для покращення біологічних функцій організму. В наномедичній біотехнології базовими є нанокристалічні матеріали, до яких відносяться і галлоізитні алюмосилікатні нанотрубки. Хімічні сполуки тубулярної, трубчастої форми викликають до себе інтерес у спеціалістів завдяки новим можливостям у синтезі матеріалів з відмінними від пластинчастих та інших морфологічних форм властивостями. За допомогою нанотрубок певного діаметру і довжини можна управляти функційними характеристиками бажаного кінцевого продукту. Поряд з великою різноманітністю синтетичних нанотрубок існують природні галлоізитні алюмосилікатні нанотрубки, які відрізняються високою дисперсністю і, відповідно, рівномірністю розподілу в якості наповнювача в гелях [7]. Галлоізитні нанотрубки є матеріалом природного походження та комерційним продуктом, який отримують з мінералу галлоізиту. Галлоізит описується хімічною формулою $Al_2Si_2O_5(OH)_4nH_2O$, де n змінюється від 0 до 2, при цьому вода знаходиться між шарами кристалічного твердого тіла. Галлоізитні нанотрубки не піддаються біодеградації і є біосумісними, що зумовлює широкі можливості їхнього використання в медицині, косметології, ветеринарії. Полімерні гідрогелі на основі природних компонентів і галлоізитних нанотрубок з "розумними" властивостями викликають значний інтерес у дослідників, оскільки затребувані в медицині як терапевтичні системи з транспортними, бар'єрними, абсорбуючими властивостями для загоєння ран при опіковій терапії, як санітарні вологопоглинаючі матеріали (кров, сеча, піт і т.д.) [8, 9]. Промисловість також чекає на розробку та впровадження селективних антизапальних покриттів, поживних середовищ для рослин і "сонячних ставків" для акумулювання сонячної енергії [7, 10].

Постановка завдання. Ми вважаємо, що явище енергетично міцної адсорбції молекул на нанотрубках, яке може зумовлювати уповільнене виділення функційно значущих речовин із матеріалу, може бути використано при розробці наноаповнених гелевих ранових покриттів типу агар-агар/галлоізитні нанотрубки.

Результати дослідження. Синтез гідрогелів здійснювали таким чином: до 200 мг агар-агару додавали 20 мл дистильованої води, нагрітої до 60-70°C, витримували 15 хвилин для набухання біополімеру, потім на водяній бані проводили остаточне розчинення агар-агару, до отриманого розчину додавали відповідно 1, 2 та 3 мг галлоізитних нанотрубок, розподіляючи їх перемішуванням по всьому об'єму отриманої суміші. Одержаний нанокompatит витримували в холодильнику при 6 °C протягом 30 хв для формування гідрогелю. Вміст нанотрубок по відношенню до агар-агару відповідно склав 0,5, 1 та 1,5 %. Морфологію нанокompatитних гідрогелів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії з використанням мікроскопу MIRA3LMU, Tescan з роздільною здатністю ± 1 нм і з системою енергодисперсійного спектроскопічного хімічного аналізу Oxford X-MAX 80 mm² з невизначеністю приладу ± 1 %. Інформацію про якісний склад гідрогелів та взаємодію між компонентами матеріалів отримували шляхом аналізу інфрачервоних спектрів за розташуванням та інтенсивністю максимумів смуг коливань. ІЧ дослідження здійснювали при кімнатній температурі на спектрометрі IRAffinity-1, Shimadzu в області 4000-550 см⁻¹ з невизначеністю приладу ± 1 см⁻¹.

Для оцінки якості отриманих матеріалів використовувалася система загальних органолептичних показників, до яких відносять зовнішній вигляд, смак, запах, консистенцію, колір. На рис. 1 наведено зображення зразків агар-агарових гелів, синтезованих за

вищенаведеною методикою. Жовтий колір обумовлений значною (близько 1 см) товщиною зразків гелів, а поглиблення інтенсивності відтінку пов'язане зі збільшенням вмісту наповнювача галлоїзитних нанотрубок від 0,5 до 1,5 %. На дотик міцність гідрогелів росте зі зростанням концентрації галлоїзитів.

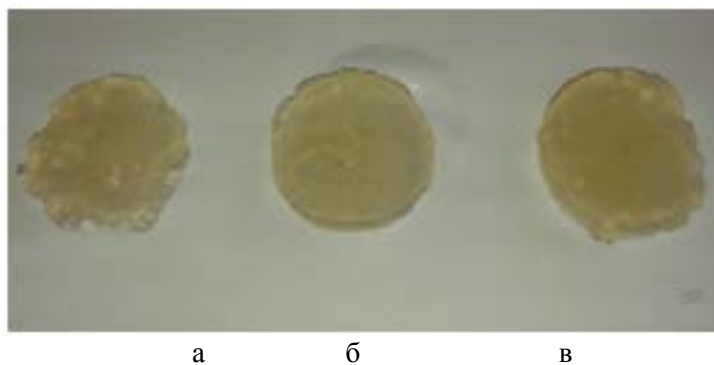


Рис. 1. Оптичні фотографії зразків агар-агарових гідрогелів з вмістом галлоїзитних нанотрубок 0,5 (а), 1 (б) та 1,5 % (в)

При висушуванні гідрогелів відбувається концентрування і агломерація наповнювача на окремих ділянках, про що свідчать наведені фотографії скануючих електронних зображень висушених гелів в області концентрування нанотрубок в зразках (рис. 2). Нижча чіткість зображення алюмосилікатних нанотрубок може свідчити, очевидно, про те, що вони вкриті шаром полімеру.

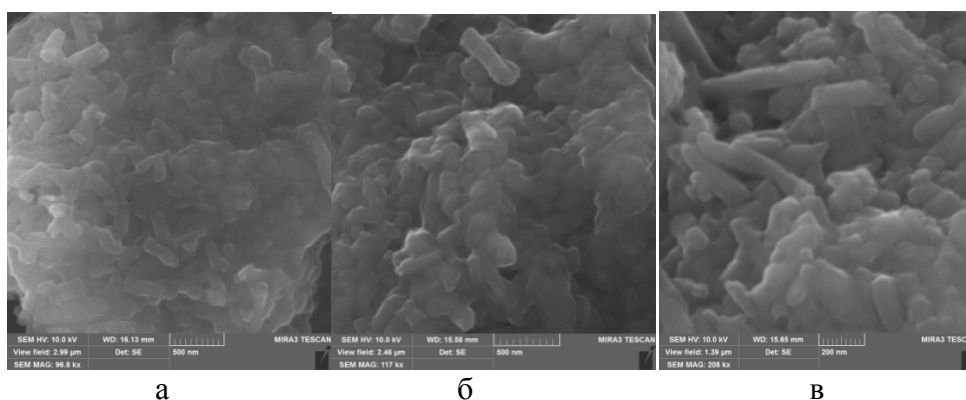


Рис. 2. Фотографії скануючих електронних зображень висушених гелів з вмістом нанотрубок 0,5 (а), 1 (б) та 1,5 % (в)

Для підтвердження наявності та встановлення розподілу алюмосилікатних нанотрубок в агар-агарових гелях було здійснено хімічний елементний аналіз вибраних областей гелів (рис. 3). До звичайного складу агар-агару входять вуглеводи (до 70 %) з атомами азоту та сірки, сполуки білкової природи (1-2 %) і значна кількість іонів кальцію тощо. Таким чином, основними елементами агару є вуглець, кисень, кальцій. При наповненні гелів нанотрубками в спектрах енергодисперсійного аналізу повинні з'явитися сигнали атомів кремнію і алюмінію, додатково, кисню. Кількісний вміст елементів, зафіксованих в спектрах наповнених гідрогелів, наведено в таблиці 1.

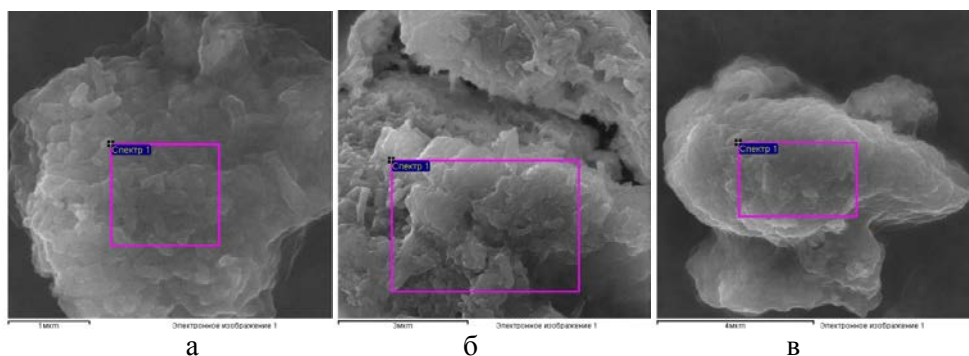


Рис. 3. Фотографіювання електронних зображень висушених гелів з вмістом нанотрубок 0,5 (а), 1 (б), 1,5 % (в) з вибраними областями для хімічного аналізу

Значний вміст вуглецю в зразках (25,85-37,31%) відноситься до органічного вуглецю агар-агару (таблиця 1). Елементи кремній та алюміній відповідають галлозитним нанотрубкам, а їхнє співвідношення близько 1:1 відповідає стехіометричному співвідношенню в галлозиті [10]. Таким чином, галлозитні алюмосилікатні нанотрубки рівномірно розподіляються в матриці агар-агарового гідрогелю. Кисень міститься як в органічній складовій, так і в алюмосилікатних нанотрубках, структуру яких утворюють шарикремнекисневих тетраєдрів і алюмогідроксильних октаєдрів. Виявлені кальцій та фосфор відносяться, ймовірно, до домішок geleутворювача та природних нанотрубок.

Таблиця 1.

Результати хімічного енергодисперсійного аналізу висушених гелів у вибраних областях

Вміст нанотрубок, %	Вміст елементів, % ат.					
	C	O	Si	Al	Ca	P
0,5	25,85	53,66	9,26	10,45	0,36	0,42
1	35,46	44,80	10,43	9,32	-	-
1,5	37,31	46,50	7,91	8,06	0,22	-

ІЧ спектроскопія традиційно широко використовується для дослідження та характеристики природних складних гетеро полісахаридів і галактанів, зокрема групи агар-агару. В ІЧ спектрах свіжоприготовлених гідрогелів (Рис. 4) спостерігаються інтенсивні широкі смуги поглинання води та гідроксильних груп компонентів гелів в області валентних коливань при 3700-3000 см⁻¹.

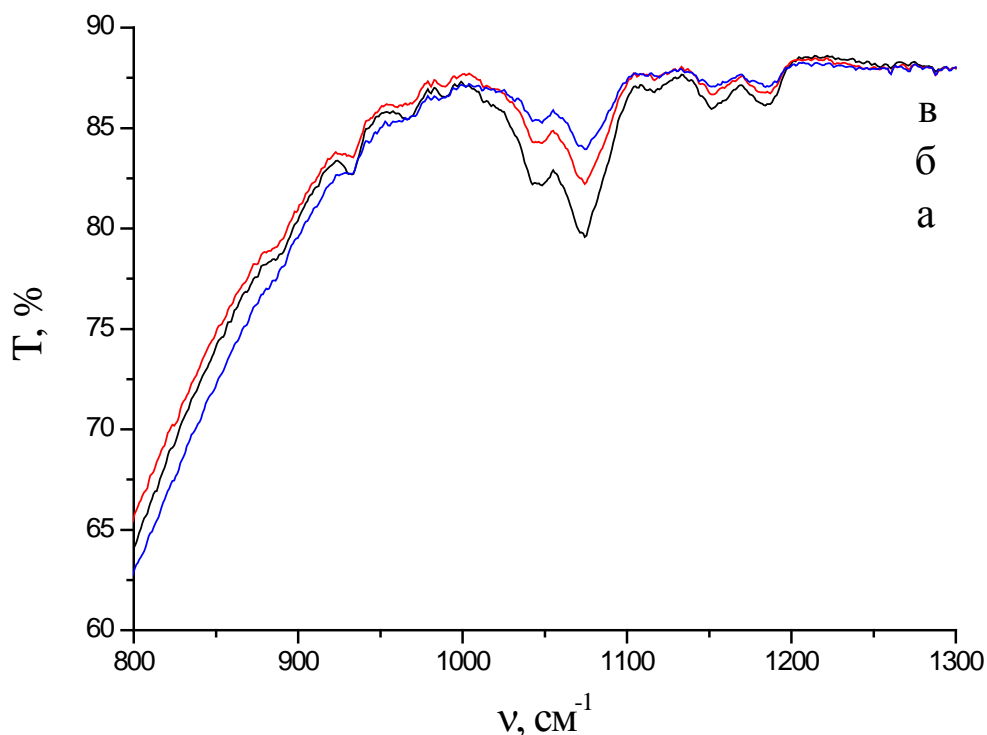


Рис. 4. ІЧ спектри гідрогелів в діапазоні скелетних коливань при 1300-800 cm^{-1} з вмістом нанотрубок 0,5 (а), 1 (б) та 1,5 % (в)

Присутність води також проявляється інтенсивною смугою деформаційних коливань близько 1740 cm^{-1} . Виявлено скелетні коливання при $1181.4-1186.22$, 1151.5 , $1111.96-1119.68$, $1071.46-1074.35$, $1042.53-1043.49 \text{ cm}^{-1}$ та менш інтенсивні нижче 990 cm^{-1} , які відносяться до зв'язків С-С та С-О полімеру. Розбіжності в максимумах піків, очевидно, можна віднести до похибки пробопідготовки. Вихідні нанотрубки мають смуги поглинання при 1118.73 , 1028.08 , 1001.07 , 907.52 cm^{-1} . На наш погляд, ці смуги не проявилися в ІЧ спектрах композиційних гідрогелів через низький вміст нанотрубок в гідрогелях та можливий нерівномірний розподіл нанотрубок на локальних ділянках в масиві гелів. Непрямим аргументом присутності алюмосилікатних нанотрубок зі зростаючим вмістом в гідрогелях є зменшення інтенсивностей смуг поглинання зі збільшенням вмісту нанотрубок.

Висновки. Синтезовано нанокompозитні гідрогелі на основі природних матеріалів - полісахариду агар-агару та галлоїзитних алюмосилікатних нанотрубок. За органолептичними та фізико-хімічними показниками гелі придатні для застосування в біотехнології медицині для створення медичних асептичних пов'язок, дренажних сорбентів та покриттів. Хімічний аналіз нанокompозитів відповідає елементному вмісту компонентів гелів, зокрема галлоїзитних нанотрубок. В ІЧ спектрах проявляються смуги поглинання синтезованих гідрогелів.

Список використаних джерел

1. Chang C.W., Spreuwel A.V., Zhang C., Varghese S. PEG /clay nanocomposite hydrogel: a mechanically robust tissue engineering scaffold // *Soft Matter*. – 2010. № 6 (20). – P. 5157–5164.
2. Satarkar N.S., Hilt J. Zach Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled pulsatile drug release // *J. Controlled Release*. – 2008. – №130 (3). – P.246–251.
3. Gant R.M., Abraham A.A., Hou Y., Cummins B.M., Grunlan M.A. Design of a self-cleaning thermoresponsive nanocomposite hydrogel membrane for implantable biosensors. // *Acta Biomater.*–2010. – №6. – P. 2903–2910.
4. Martin J.E., Patil A.J., Butler M.F., Mann S. Guest-molecule-directed assembly of mesostructured nanocomposite polymer/organoclay hydrogels // *Adv.Funct.Mater*– 2011. –V.1. – №4. –p. 674–681.
5. Xu K., Wang J.H., Xiang S, Chen Q. M., Yue Y. F., Su X. F., et al. Polyampholytes superabsorbent nanocomposites with excellent gel strength // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – №67.p.–3480–3486.
6. Haraguchi K., Takehisa T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling properties // *Adv. Mater.*– 2002 –№14. –p.1120–1124.
7. Бричка С. Я. Применение алюмосиликатных нанотрубок // *Наноструктурное материаловедение*. – 2012. – № 4. – С. 40-60.
8. Lvov Y.M., Shchukin D.G., Möhwald H., Price R.R. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. // *ACS Nano*. – 2008. –№2. – P.814–820.
9. Levis S. R., Deasy P. B. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. // *Int. J. Pharm.* – 2002. –V.243.-№1-2.–P.125–134.
10. Бричка С. Я. Природные алюмосиликатные нанотрубки: структура и свойства // *Наноструктурное материаловедение*. –2009. – № 2. – С. 40-53.

СИНТЕЗ НАПОЛНЕННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ НАНОТРУБКАМИ АГАР-АГАРОВЫХ ГЕЛЕЙ ДЛЯ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

СУПРУН Н.П.* , БЕРЕЗА-КИНДЗЕРСЬКАЯ Л.В.** , БРИЧКА А.В.*** , БРИЧКА С.Я.*

**Киевский национальный университет технологий и дизайна*

***Национальный университет пищевых технологий*

****Институт химии поверхности им. О.О.Чуйко НАН Украины*

Цель. Получить и исследовать серию агар-агаровых гидрогелей с целью выявления влияния наноразмерного материала наполнителя на их физико-химические характеристики.

Методика. Используются современные методы физико-химического анализа для исследования морфологии и состава гидрогелей на основе агар-агара, наполненных галлоизитными алюмосиликатными нанотрубками.

Результаты. С использованием методов сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного спектроскопического химического анализа и инфракрасной спектроскопии проведено исследование структуры и свойств синтезированных нанокомпозитных гидрогелей.

Научная новизна. Впервые синтезированы нанокompозитные гидрогели на основе природного полисахарида агар-агара, наполненные галлоизитными алюмосиликатными нанотрубками, исследованы их структурно-морфологические и спектральные свойства.

Практическая значимость. Полученные материалы могут быть использованы при разработке раневых покрытий, косметических средств и в качестве носителей лекарственных веществ.

Ключевые слова: *нанокompозитный гидрогель, агар-агар, нанотрубка, инфракрасная спектроскопия.*

SYNTHESIS OF AGAR-AGAR GELS FILLED WITH ALUMINOSILICATE NANOTUBES FOR WOUND COVERINGS

SUPRUN N.P.*, BEREZA-KINDZERSKAYA L.V.**, BRICHKA A.V.***, BRICHKA S.YA.*

* *Kyiv National University of Technologies and Design*

***National University of Food Technologies*

*** *Institute of surface chemistry named O.O. Chuiko of NAS of Ukraine*

Purpose. To receive and investigate a series of agar-agar hydrogels for determination of the influence of nanoscale filler material on their physico-chemical characteristics.

Methodology. Was applied modern method of physical-chemical analysis to study their morphology and composition of agar-agar hydrogels filled with halloysite aluminosilicate nanotubes.

Findings. With the use of method of scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopic chemical analysis and infrared spectroscopy was investigated the structure and properties of synthesized nanocomposite hydrogels.

Originality. Was first synthesized nanocomposite hydrogels based on natural polysaccharide agar-agar, filled with aluminosilicate halloysite nanotubes, investigated their structure, morphology and spectral properties.

Practical value. These materials can be used in the development of wound dressings, cosmetics and as drug delivery vehicles.

Keywords: *nanocomposite hydrogel, agar-agar, a nanotube.*