

самий час левоміцетин, іммобілізований на носії ВЕП-(ГМА+ПЕГ), викликав появу вільної від бактерійних колоній зони діаметром 20 мм.

**Висновки.** Показано, що синтезований на основі олігопероксиду з бічними епоксидними групами ПЕГ-вмісний олігомер, є водорозчинною поверхнево-активною речовиною, здатною іммобілізувати не розчинний у воді антибіотик левоміцетин та утворювати нанорозмірні водні системи його цільової доставки, які забезпечують підвищену антимікробну активність препарату.

1. Masayuki Yokoyama, *Polymeric Micelles for the Targeting of Hydrophobic Drugs/ Polymeric Drug Delivery Systems*. – 2005. – Vol.148 – P. 533–576. 2. Vladimir P. Torchilin, *Polymeric Micelles as Pharmaceutical Carriers/ Polymers in Drug Delivery*. – 2006. – P. 111–125. 3. Alcantar N. A. ; Avdil E.S.; Israelachvili T. N. *Polyethylene glycol-coated biocompatible surfaces/ Journal of biomedical materials research*. – 2000. – Vol. 51, No3. – P. 343–351. 4. Токарев В.С., Минько С.С., Заиченко А.С., Воронцов С.А., Кучер Р.В., Рябова О.Я. *Об эффекте слабого ингибирования радикальной полимеризации пероксидами с сопряженными системами связей / Наука. Доклады Академии Навк СССР*. – 1987. – Т. 292, №6. – С.1434–1436. 5. Ташмухамедов С.А., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. *Межмолекулярные взаимодействия в растворах привитых сополимеров / Успехи химии*. – 1986. – Вып. 11. – С. 1920–1935. 6. Roberto Solaro, Federica Chiellini and Antonella Battisti, *Targeted Delivery of Protein Drugs by Nanocarriers/ Material*. – 2010. – 3. – P.1928–1980.

УДК 678: 541.64

В.Я. Самарик, Н.Г. Носова, Н.В. Пузько, Р.С. Тарас, В.В. Тавокін  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії

## ОСОБЛИВОСТІ НАБУХАННЯ У ВОДІ ТА КОЛАПСУ У ВОДО-ЕТАНОЛЬНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІАКРИЛАМІДНИХ ГІДРОГЕЛІВ З ПОЛІМЕРНИМ КАРКАСОМ, ЗАКРІПЛЕНИМ НА ПОЛІПРОПІЛЕНОВІЙ СІТЦІ

© Самарик В.Я., Носова Н.Г., Пузько Н.В., Тарас Р.С., Тавокін В.В., 2011

Досліджено вплив на основні характеристики гідрогелів з полімерним каркасом, ковалентно закріпленим на поліпропіленовій сітці почергового колапсування у водних розчинах етилового спирту з подальшим набуханням у воді. Показано, що ці гідрогелеві композиції колапсують у водо-етанольних розчинах з концентрацією спирту більшою, ніж 45 %. Показано, що циклічне набухання і колапс можуть призвести до руйнування структури гідрогелю з визначеним складом гелеутворювального полімеру.

**Ключові слова:** гідрогель, поліакриламід, поліпропілен.

**The influence of multiple swelling/deswelling in water and water-ethanol solutions of grafted to the polypropylene net hydrogels, on the basic properties thereof has been studied. It has been shown that hydrogel collapse occurs under the ethanol concentrations over 45 %. It has been shown that the cyclic hydrogel swelling/deswelling leads to hydrogel destruction depending on gel-forming polymer content.**

**Key words:** hydrogel, polyacrylamide, polypropylene.

**Постановка проблеми.** В [1–4] були представлені дослідження з формування гідрогелів з полімерним каркасом, прищепленим до планарних полімерних поверхонь, зокрема поліпропілену. Якщо формувати гідрогель кополімеризацією акриламідів та акрилату калію з використанням як структуруючого кополімеру N,N'-метилен-біс-акриламід (бісакриламід), одночасно з ковалент-

ним прищепленням полімерного каркаса гідрогелю до поліпропіленової сітки (рис. 1), то утворений композитний матеріал являє інтерес для медицини як лікувальні пов'язки для лікування опікових, трофічних та післяопераційних ран [5].

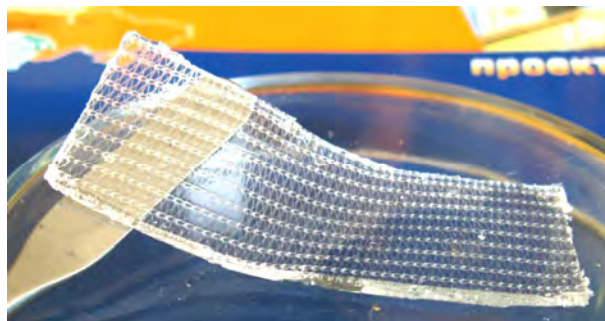


Рис. 1. Зовнішній вигляд поліакриламідного гідрогелю з полімерним каркасом, ковалентно закріпленим на поліпропіленовій сітці

До того ж в ході формування гідрогелю за радикальним механізмом у ньому залишається багато низькомолекулярних сполук (залишки ініціюючої системи та мономерів). Присутність цих сполук у лікувальних засобах є обмеженою за санітарно-гігієнічними нормами. У зв'язку з цим виникає необхідність, з одного боку, контролювати їхню кількість у гідрогелевій композиції, з іншого, – створити методику очищення гідрогелевої композиції від залишкових низькомолекулярних сполук.

Одним з можливих шляхів очищення перехресно-зшитих гідрогелевих композицій від низькомолекулярних сполук є чергування колапсу гідрогелю з подальшим його набряканням у чистому розчиннику. Для створення відповідних методик необхідні знання основних закономірностей набрякання та колапсу гідрогелей. Відомо, що колапс поліакриламідних гідрогелей можна викликати, помістивши його в середовище водного етилового спирту.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Поліакриламідні гідрогелі широко застосовуються у медицині. Найпоширенішими вони є як рідини електрофорезу, мазеподібних субстанцій для лікування відкритих ран, як гідрогелеві захисні і лікувальні пов'язки та поліакриламідні гідрогелі для пластики м'яких тканин [6–8]. Довголітня практика їх використання показала, що якщо зовнішнє використання повністю себе виправдовує, то використання гідрогелей для маммопластики та пластики м'яких тканин супроводжується багатьма ускладненнями і на цьому етапі не можуть бути рекомендовані до використання. Це вимагає додаткових досліджень та пошуку їхніх нових форм, зокрема, створення поліакриламідних гідрогелевих пов'язок з полімерним каркасом, закріпленим до поліпропіленової сітки є прикладом такого пошуку нових форм.

**Мета роботи** – дослідити вплив на основні властивості поліакриламідних гідрогелів з полімерним каркасом, закріпленим на поліпропіленовій сітці почергового колапсу у водних розчинах етилового спирту з подальшим набуханням в деіонізованій воді (подалі від циклів колапсу/набухання).

**Експериментальна частина.** Для проведення досліджень використовувались поліпропіленові сітки модифіковані пероксидвмісним кополімером октилметакрилату з N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламідом (ПА-ко-ОМА) з первинно-третинною пероксидною групою з вмістом пероксидних груп 6.3 % мольн. за методикою, описаною в [3]. Прищеплення поліакриламідного гідрогелю проводили згідно з методикою, описаною в [4]. Набухання зразків поліакриламідних гідрогелів вивчали з застосуванням набухмометра Догадкіна за стандартними методиками [9].

**Результати і обговорення.** На рис. 2, а показано криві залежності ступеня набухання від часу у водно-етанольних розчинах різної концентрації. Ці криві демонструють, що у концентрації приблизно 35–40 % етиловий спирт сповільнює набухання гідрогелю, але колапс не спо-

стерігається. Концентрацію, близьку до 40–45 %, можна вважати рівноважною. За цієї концентрації фактично не відбувається зміни маси зразка.

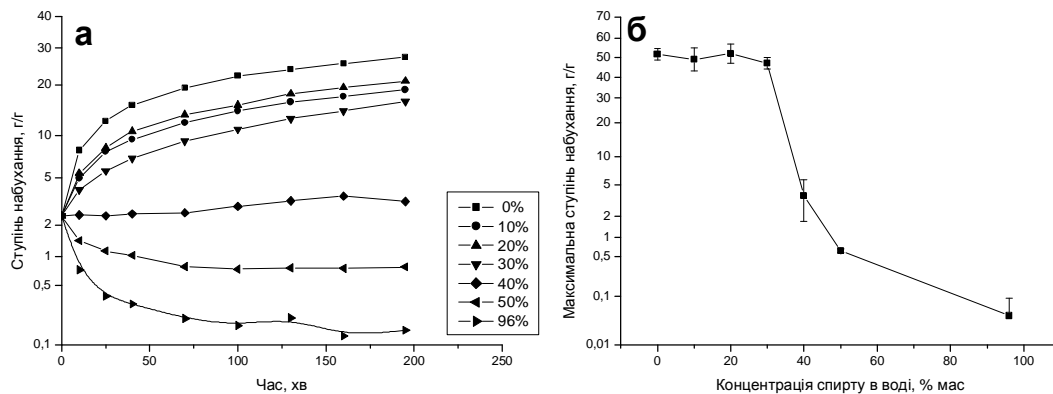


Рис. 2. Залежність ступеня набухання гідрогелів з полімерним каркасом, ковалентно закріпленим на поліпропіленовій сітці від часу у водно-етанольних розчинах з різною концентрацією етанолу (а) та залежність максимального ступеня набухання від концентрації етанолу у водно-етанольних розчинах (б). Температура 20 °С

Збільшення ж концентрації етилового спирту вище 45 % призводить до швидкого колапсу гідрогелю до рівноважного вмісту води в гідрогелі. За вмісту води у вихідному гідрогелі 70,8 % (маса сітки не враховується) рівноважний вміст води в гідрогелі після колапсу в 50 %-му етиловому спирті становить 38,3 % і відповідно у 96 % етиловому спирті – 4,0 %.

До того ж дані, наведені на рис. 2, б, показують, що водно-етанольні розчини за концентрації етанолу до 30 % лише сповільнюють швидкість набухання гідрогелю, але фактично не змінюють максимально можливого значення ступеня набухання.

Цікавим чинником є те, що гліцерин з водного середовища, на противагу етиловому спирту, збільшує швидкість набрякання гідрогелю (рис. 3), і за будь-яких концентрацій не викликає його колапсування.

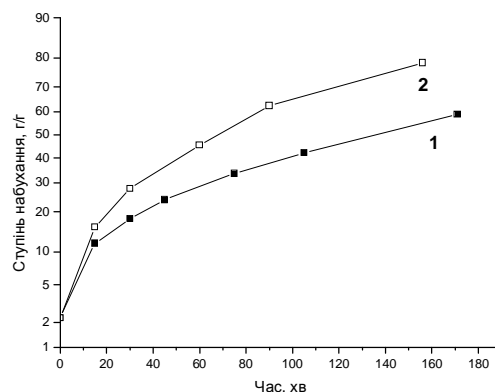


Рис. 3. Крива набухання гідрогелю у воді (1) та в 20 %-му водному розчині гліцерину (2)

Наведені дані демонструють, що, чергуючи цикли набухання та колапсу гідрогелю у водно-етанольних розчинах за концентрації етанолу більшої, ніж за 45 %, можна досягнути видалення з об'єму гідрогелю низькомолекулярних сполук. Але колапс з подальшим набуханням може призвести до руйнування полімерного каркаса гідрогелю. Для з'ясування цього питання були поставлені дослідження, в яких порівнювались параметри набухання гідрогелю у водному середовищі до та після циклів колапсу-набухання, залежно від складу гелеутворювального полімеру гідрогелю.

На рис. 4, а показано різницю між ступенями максимального набухання зразків до циклів колапсу/набухання та після нього, залежно від складу гелеутворювального кополімеру.

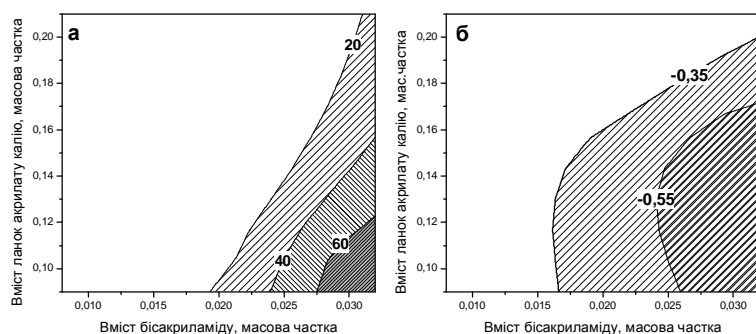


Рис. 4. Вплив циклів колапсу/набухання на максимальний ступінь набухання (а) та його швидкість (б). На діаграмах наведено залежність різниці максимального ступеня набухання (а) та його швидкості (б) від складу гелеутворювального полімеру

Для більшості складів гелеутворювального полімеру у межах похибки визначення ступінь набухання не змінився. Лише для тих гідрогелів, в яких використано високий вміст бісакриламідів та порівняно невелика кількість ланок акрилату калію, спостерігається різке зменшення максимального ступеня набухання гідрогелю від 37 до 50 % втрати максимального ступеня набухання. При цьому фактично у тій самій області спостерігається збільшення швидкості набухання гідрогелю (рис. 4, б). Одночасне збільшення швидкості набухання (визначається на початковій стадії набухання) і зменшення максимального ступеня набухання (визначається на кінцевій стадії набухання) означає, що в ході циклів колапсу/набухання відбувається руйнування структури полімерного каркаса. Отже, для очищення гідрогелів, в складі яких використано для структурування більше як 0,025 м.ч. бісакриламідів за концентрації ланок до 0,17 м.ч., використовувати метод циклічного набухання/колапсування недоцільно.

Для гідрогелів, склад яких не потрапляє під ці обмеження, такий метод очищення від низькомолекулярних сполук може використовуватись. Гідрогелі, що руйнуються за циклів набухання/колапсу, можна очищати від низькомолекулярних сполук в середовищі 40–45 % водного етанолу. У цьому випадку (рис. 2, а) не спостерігається ні набухання, ні колапс гідрогелю, а вивільнення низькомолекулярних сполук з об'єму забезпечує дифузійні процеси. Але такий процес є менш ефективним та затратнішим, тому що для його інтенсифікації бажана постійна заміна середовища.

**Висновок.** Проведення для поліакриламідних гідрогелів з полімерним каркасом, ковалентно закріпленим на полімерній поверхні циклічного колапсу у водно-етанольних розчинах з подальшим набуханням в деіонізованій воді, здебільшого не призводить до руйнування структури гідрогелю. Цей метод можна застосовувати для видалення з об'єму гідрогелю низькомолекулярних сполук, розчинних у водно-етанольних розчинах.

1. S. Varvarenko, A. Voronov, V. Samaryk, I. Tarnavchyk, N. Nosova, A. Kohut, S. Voronov. Covalent grafting of polyacrylamide-based hydrogels to a polypropylene surface activated with functional polyperoxide // *Reactive and Functional Polymers*. – 2010. – № 70. – P. 647–655. 2. Тарнавчик І.Т., Самарик В.Я., Воронов А.С., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Козут А.М., Воронов С.А. Формування гідрогелів прищеплених до полімерної поверхні для біомедичних застосувань // *Доповіді НАН України*. – 2008. – № 8. – С.105–20. 3. Варваренко С.М., Самарик В.Я., Тарнавчик І.Т., Носова Н.Г., Воронов С.А. Особливості активації поліпропіленової поверхні з використанням N-[(трет-бутилперокси)метил]акриламід-ко-октилметакрилату // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2009. – № 466. – С. 279–283. 4. Самарик В.Я., Варваренко С.М., Носова Н.Г., Тарнавчик І.Т., Воронов С.А., Пузько Н.В. Основні закономірності

прищеплення поліакриламідних ланцюгів до пероксидованої поліпропіленової поверхні // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2009. – № 466. – С. 274–278. 5. Пат. 88594С2 України, (51) МПК(2009), А 61 L 15/00. Гідрогелева пов'язка для лікування опікових та трофічних ран / Опубл. 26.10.2009. – Бюл.№ 20. – 5 с. 6. Лопатин В.В. Полиакриламидные гидрогели в медицине / В. Лопатин, А. Аскадский. – М.: Научный мир. – 2004. – 264 с. 7. *Polymeric Biomaterials*. Edited by Severian Dumitriu. N.-Y. – 1994. – 230 p. 8. Brigitte Voit, Angela Baier, Stefan Gramm et al. *Hydrophilic, amphiphilic and thermo-responsive gels synthesized for biomedical applications // e-Polymers*. – 2006. no. T\_001. 9. Торонцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торонцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972 – 416 с.

УДК 678.8; 678:66.08/09

О. Шаповал<sup>1</sup>, Л. М'якота<sup>2</sup>, Н. Мітіна<sup>2</sup>, О. Заїченко<sup>2</sup>, А. Волошиновський<sup>3</sup>,  
В. Вістовський<sup>3</sup>, З. Надашкевич<sup>2</sup>

Національний університет "Львівська політехніка",

<sup>1</sup>кафедра технології переробки нафти та газу,

<sup>2</sup>кафедра органічної хімії,

<sup>3</sup> Національний Університет імені Івана Франка,

кафедра експериментальної фізики

## «МЦЕЛЯРНИЙ СИНТЕЗ» НАНОРОЗМІРНИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТИХ ЧАТИНОК НА ОСНОВІ LNPO<sub>4</sub> ЗА УЧАСТІ ПОВЕРХНЕВО- АКТИВНИХ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ

О Шаповал О., М'якота Л., Мітіна Н., Заїченко О., Волошиновський А., Вістовський В.,  
Надашкевич З., 2011

Досліджено метод отримання функціональних люмінесцентних наночастинок LaPO<sub>4</sub>, допованих катіоном Eu, гомогенною нуклеацією за участю поверхнево-активних реакційноздатних олігомерів як темплатів. Показано залежність розміру, розподілу за розміром та функціональності поверхні нанолюмінофорів від концентрації та природи функціональних олігомерів. Запропоновано модель гомогенної нуклеації наночастинок LaPO<sub>4</sub>, допованих катіонами рідкісно земельних елементів, у мцелоподібних зонах, утворюваних функціональними поверхнево-активними олігомерами у водних розчинах.

Ключові слова: лантаноїди, люмінесцентні наночастинки, гомогенна нуклеація, модифікація поверхні, поверхнево-активні олігопероксиди.

Studied method of functional fluorescent nanoparticles LaPO<sub>4</sub>, doped cation Eu, homogeneous nucleation with surface-active oligomers as reactive templativ. Dependence of size, size distribution and surface functionality nanolyuminoforiv on the concentration and nature of functional oligomers. A model of homogeneous nucleation of nanoparticles LaPO<sub>4</sub>, doped by cations of rare earth elements in mitselopodibnyh zones formed functional surface-active oligomers in aqueous solutions.

Key words: lanthanide, fluorescent nanoparticles, homogeneous nucleation, surface modification, surface-active olihoperoksydy.

**Вступ.** Останнім часом усе більшого поширення набувають функціональні високодисперсні матеріали із набором заданих спеціальних хімічних та фізико-хімічних властивостей. Вони можуть використовуватись як наповнювачі полімерних композитів [1], магнітні та люмінесцентні маркери