

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 678.6/7; 544.23.057; 544.25.057; 544.77

М. Р. Чобіт, Р. М. Білозір, В. С. Токарев
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ОДЕРЖАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ГІДРОГЕЛІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ЯК ОСНОВИ КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБІВ

© Чобіт М. Р., Білозір Р. М., Токарев В. С., 2017

Одержано комплексні гідрогелі, які можна застосувати під час виробництва косметичних виробів. Ці композити одержані на основі крохмалю і поліакриламиду, які, імовірно, є біосумісними та нетоксичними. Отримано комплексні гідрогелі, наповнені йонами Ca^{2+} та Mg^{2+} , калієм лимоннокислим.

Досліджено кінетику набрякання та стійкість на стискування отриманих комплексних гідрогелів. Синтезовані композити можуть бути використані як основи косметичних масок під час створення косметичних засобів.

Ключові слова: гідрогелі, поліакриламід, крохмаль, косметичні засоби.

M. R. Chobit, R. M. Bilozir, V. S. Tokarev

THE OBTAIN OF COMPLEX POLYACRYLAMIDE HYDROGELS AS THE BASE FOR COSMETICS

© Chobit M. R., Bilozir R. M., Tokarev V. S., 2017

During the execution of this work, the complex hydrogels were obtained that might be used in the cosmetic production. These composites were obtained from starch and polyacrylamide, they probably are biocompatible and non-toxic. Within this work, the complex hydrogels filled by: ions Ca^{2+} and Mg^{2+} , potassium citrate were obtained.

The swelling kinetics and compressive strength of the complex hydrogels obtained were investigated. The synthesized composites can be used as the base of facial masks for making cosmetics.

Key words: hydrogel, polyacrylamide, starch, cosmetics.

Постановка проблеми. Останніми роками у світі проводяться інтенсивні дослідження з синтезу і вивчення властивостей полімерних гідрогелів через перспективність їх застосування у багатьох галузях, зокрема медичній, та в косметології. Новим трендом у цій галузі стали гідрогелеві маски для обличчя. Їхньою головною функцією є інтенсивне зволоження шкіри. Усі гідрогелеві маски також запускають процеси детоксикації – позбавляють від шлаків і токсинів, які накопичуються у шкірі. Маска добре прилипає до шкіри обличчя, тому створює умови, подібні до

парникового ефекту, що ще більше сприяє ефективнішому очищенню шкіри. Крім того, створений мікроклімат прискорює кровообіг і корисні (активні) речовини, маски проникають у глибокі шари шкіри та покращують процес їх засвоєння. Фізико-хімічні властивості та стійкість на стискування гідрогелів, отже, і сфери їх можливого використання визначаються природою полімеру, ступенем структурування, співвідношенням полімер : вода. Тому одержання та дослідження впливу різних факторів на характеристики полімерних гідрогелів є важливим і актуальним завданням сучасної полімерної хімії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Гідрогелі на основі тривимірних, полімерних сіток знайшли своє застосування у галузі косметології та медицини [1–3]. Вони можуть складатись з природних речовин (полісахариди) та синтетичних високомолекулярних матеріалів. Серед синтетичних гідрофільних полімерів увагою користуються композитні матеріали на основі поліакриламідів. Вони мають високу міцність на розрив та еластичність, що корисно для надання медичної допомоги. Такі гідрогелі пов'язки захищають рану від мікробного забруднення, перешкоджають втратам рідини, забезпечують вільний потік кисню та прискорюють процес загоєння. Крім того, забезпечується амортизуючий ефект на рану [4–6]. Інкапсулювання активних речовин у таких композитних системах [4, 7] покращує процес їх засвоєння. Ця властивість дає змогу їх використовувати не тільки для лікувально-медичних цілей, але й для косметичних цілей місцевого застосування.

Мета роботи – одержати комплексні гідрогелі поліакриламідів як основи косметичних масок, наповнити їх йонами мікроелементів та іншими корисними речовинами, дослідити кінетику набрякання та деформацію під час стискування таких полімерних гідрогелів.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Полімеризацією акриламідів (АА) у водному середовищі у присутності крохмалю (Кр) були отримані просторово зшиті полімерні гідрогелі. Методика отримання гідрогелю полягає у такому. Перелічені реагенти, попередньо розчинені у воді, завантажувались у пробірку для надання відповідної форми одержаному композиту. Концентрація ініціатора ($K_2S_2O_8$, персульфат калію) у реакційному розчині становила 0,5 % мас. Реакційну суміш нагрівали за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$, інтенсивно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Тривалість процесу полімеризації становила 20 хв, після чого зразок охолоджувався до кімнатної температури та обережно виймався з реакційної посудини. Гідрогелі на основі акриламідів одержували за такою схемою (рис. 1).

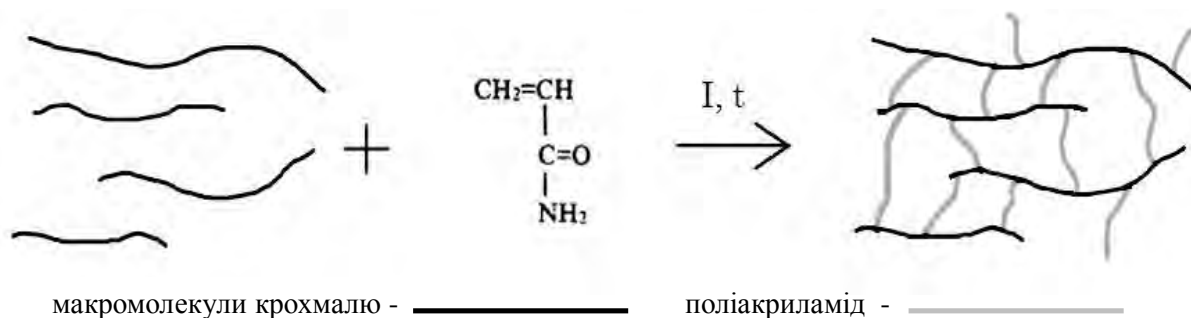


Рис. 1. Схема одержання гідрогелів на основі акриламідів

Кінетику набрякання зшитих гідрофільних кополімерів визначали за такою методикою. Наважку сухого кополімеру заливали дистильованою водою і витримували певний час. Після цього набряклий гідрогель вивантажували на фільтрувальний папір для видалення несорбованої води і після цього зважували. Ступінь набрякання визначали за формулою

$$C.H. = ((m_{\text{набр}} - m_0) / m_0) \cdot 100 \% \quad (1)$$

де $m_{\text{набр}}$ – маса набряклого кополімеру; m_0 – маса наважки кополімеру.

Пружні властивості (здатність до стискування) структурованих гідрогелів визначали так: зразки отриманих гідрогелів у вигляді циліндрів діаметром ~9 мм і заввишки 10–12 мм поміщали під прес. Вимірювали висоту зразка за різних навантажень. Відносну деформацію визначали за формулою

$$\varepsilon = ((h_0 - h_{\text{стис}}) / h_0) \cdot 100 \% \quad (2)$$

де h_0 – висота зразка гідрогелю без навантаження; $h_{\text{стис}}$ – висота навантаженого зразка.

Для визначення необхідної тривалості процедури використання одержаних гідрогелів було проведено кінетичні дослідження екстрагування катіонів (Ca^{2+} та Mg^{2+}) у водне середовище. Для цього полімерні композити, наповнені відповідними солями, занурювались у водне середовище та витримувались у ньому 1, 2 і 3 год, відповідно. Після чого зразок виймали та просушували до постійної маси у сушильній шафі за температури 80 °С. Залишковий вміст мінеральної складової був визначений гравіметричним методом прокалюванням у муфельній печі за температури 700 °С.

Досліджено кінетику набрякання гідрогелів з різним складом компонентів. На рис. 2 показано кінетику набрякання різних зразків полімерних композитів, кожен з яких відрізняється між собою складом та умовами синтезу. На графіку можемо побачити, що гідрогелі з меншим вмістом крохмалю та відповідно вищим вмістом поліакриламід у композиції характеризуються більшим ступенем набрякання. Відповідно, змінюючи склад полімерного композиту, можна регулювати ступінь його набрякання та стійкість на стискування одержаного гідрогелю.

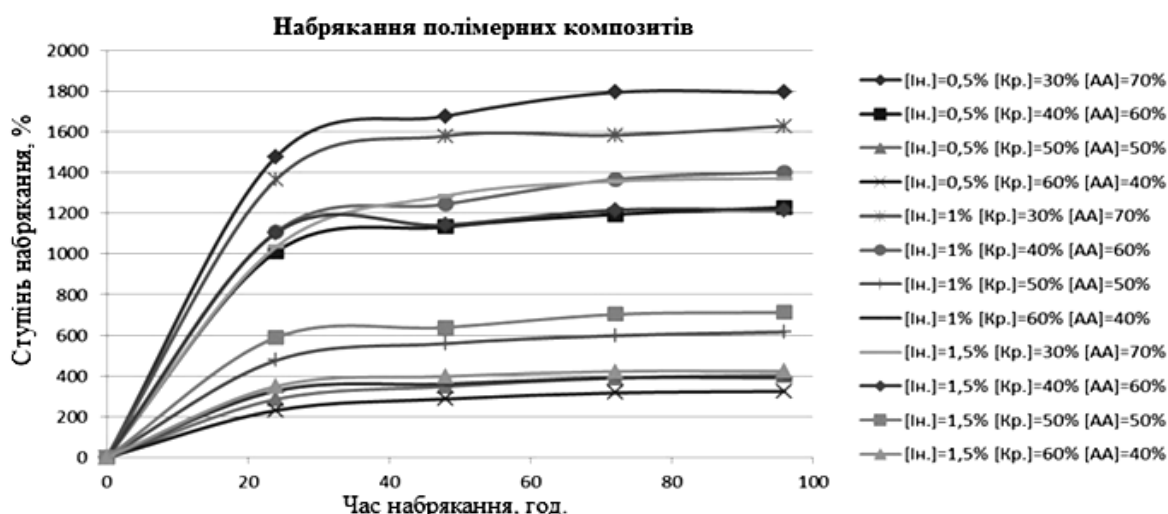


Рис. 2. Кінетика набрякання зразків полімерних композитів

Під час досліджень гідрогелеві композити були наповнені різноманітними катіонами (Ca^{2+} та Mg^{2+}) та аніонами (цитрат) для надання їм біологічної активності.

Досліджено деформацію під час стискування гідрогелів, наповнених CaCl_2 . Були проведені експерименти з метою одержання гідрогелів, наповнених активними макроелементами. Для цього гідрогелевий композит був наповнений йонами кальцію. Для зразків гідрогелів із ступенем набрякання 100 % мас відносна деформація може становити 26 % (рис. 3), в той час, як відносна деформація із ступенем набрякання 300 % досягає 70 % (рис. 4). Здатність повернення гідрогелю до початкової форми дуже залежить від ступеня набрякання.

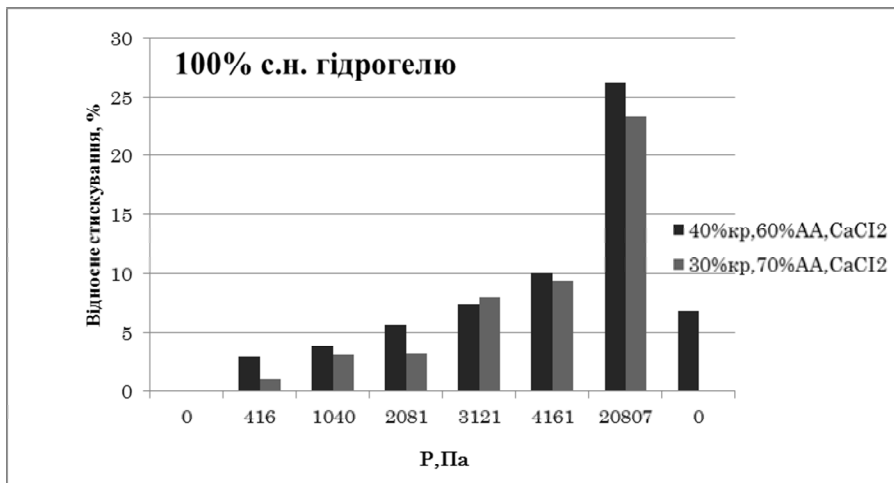


Рис. 3. Стійкість на стискування гідрогелю, наповненого CaCl_2

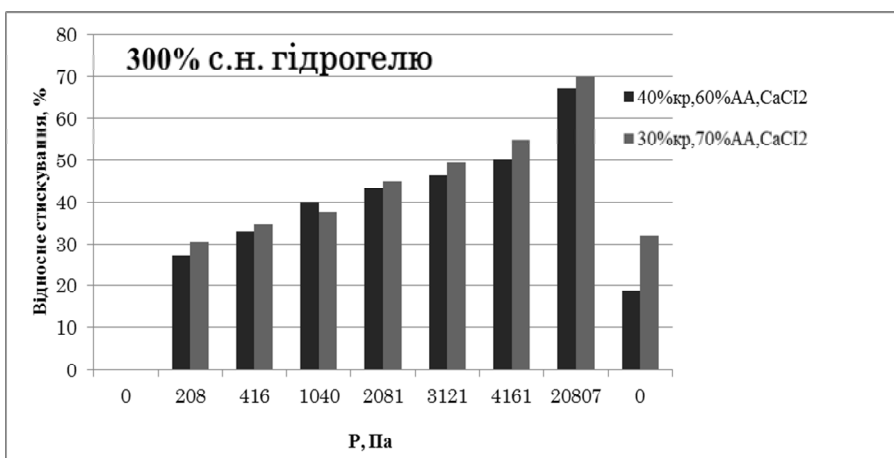


Рис. 4. Стійкість на стискування гідрогелю, наповненого CaCl_2

На рис. 5 зображено зразки гідрогелю зі співвідношенням Кр-АА (30:70), наповнені CaCl_2 (вміст 10 % мас), за ступеня набрякання 300 %. Можна побачити, що після значного навантаження досліджувані зразки не руйнуються та можуть відновлювати свою форму. Наведені результати також підтверджують проведені раніше дослідження про те, що збільшення вмісту крохмалю призводить до погіршення стійкості на стискування гідрогелевих композитів. На рис. 5 демонструється міцність композитів під час навантаження.

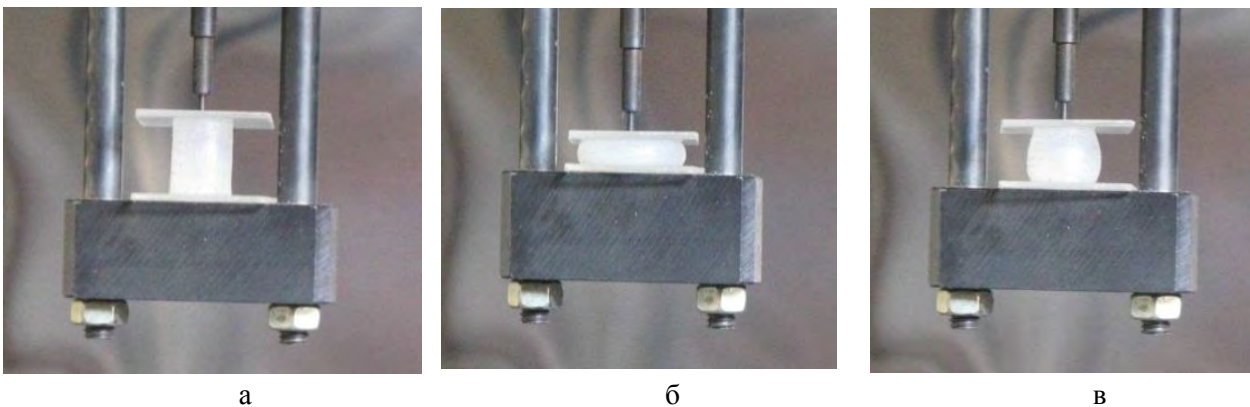


Рис. 5. Зразки гідрогелю зі співвідношенням Кр-АА (30:70) (наповнені CaCl_2 , набрякання 300 %): а – до навантаження; б – під час навантаження $P = 20,8 \text{ кН/м}^2$; в – після розвантаження

Зважаючи на те, що магній відіграє велике значення у біологічних процесах організму людини, були одержані гідрогелеві композити, наповнені йонами Mg. Для цього були обрані два шляхи наповнення. У першому випадку у розчин реакційного середовища вводився магній хлористий ($MgCl_2$). За другою методикою використовувався нерозчинний у воді карбонат магнію. Така методика застосовувалась для порівняння впливу катіонів Mg у розчині на полімеризацію. Полімеризація проводилась за інтенсивного перемішування одержаної суспензії. На рис. 6 та 7 наведено результати досліджень деформації під час стискування гідрогелів, наповнених магній хлоридом. Вміст магнію у композиті становить 2 і 5 %, відповідно. Співвідношення акриламід до крохмалю становило 60:40 % мас. Відносно стискування таких гідрогелів дуже залежить від ступеня набрякання наповнених гідрогелевих композитів і досягає 62 %. Також такі гідрогелі є доволі міцними, адже витримують навантаження до 104,03 кПа.

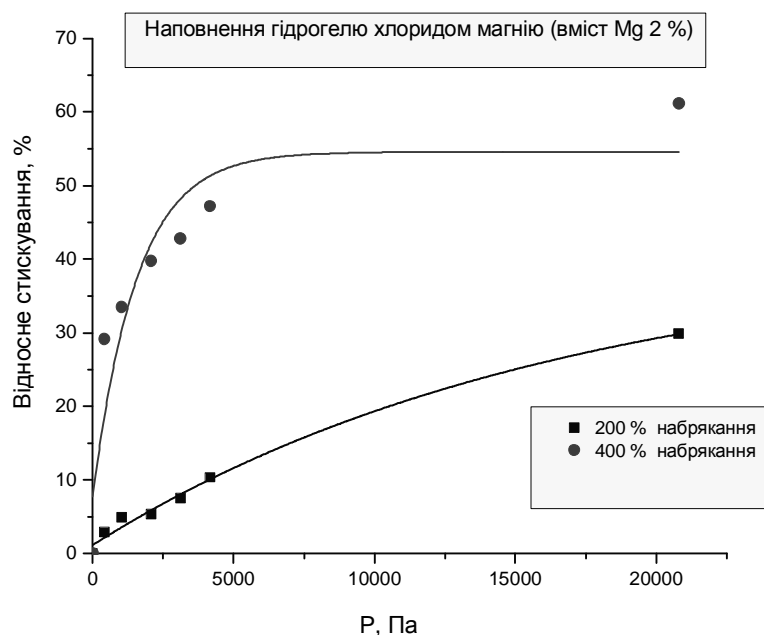


Рис. 6. Стійкість на стискування гідрогелю, наповненого $MgCl_2$ (2 % Mg)

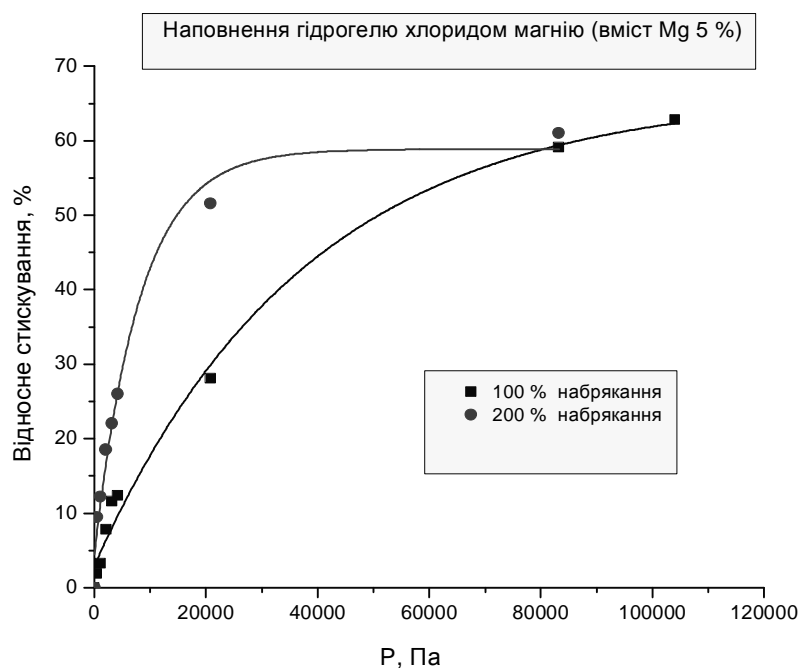


Рис. 7. Стійкість на стискування гідрогелю, наповненого $MgCl_2$ (5 % Mg)

Для оцінки тривалості проведення можливих процедур з використанням запропонованих матеріалів було проведено дослідження кінетики екстракції катіонів з гідрогелів, наповнених $MgCl_2$ та $CaCl_2$. Після проведення експериментів можемо побачити, що вже у першу годину екстрагування, у розчин виділяється велика кількість йонів магнію і кальцію (рис. 8). Спостерігаємо, що вивільнення йонів кальцію відбувається дещо краще. Вже за три години у розчин переходить 86 % Mg і 98 % Ca від завантаженої кількості. Також, з огляду на ці дані, можна зробити висновок, що оптимальна тривалість дії запропонованої косметичної маски, наповненої активними мінеральними катіонами, може не перевищувати 1 год, оскільки за цей час екстрагується основна частина активних компонентів гідрогелю.

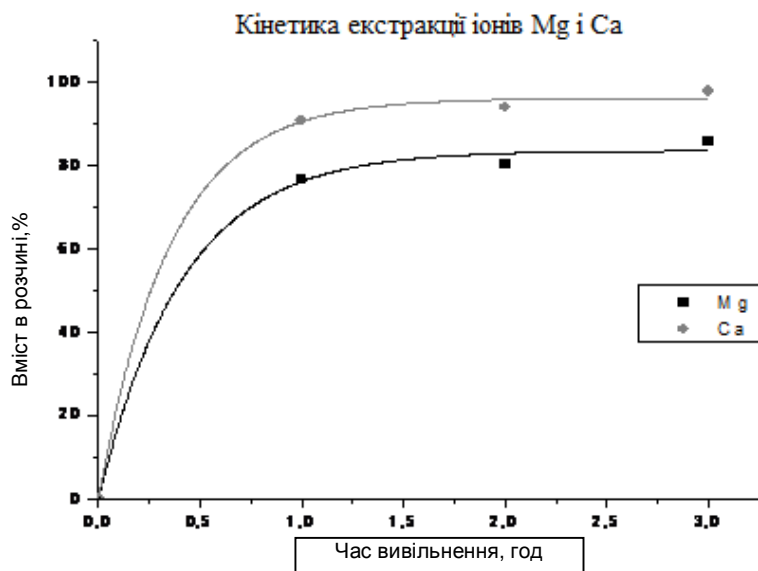


Рис. 8. Кінетика екстрагування катіонів з гідрогелів, наповнених $MgCl_2$ та $CaCl_2$

На рис. 9, 10 показано результати досліджень стійкості на стискування гідрогелів, наповнених магній карбонатом. Відносно стискування таких гідрогелів відрізняється для зразків з різними відсотками набрякання і досягає 49 % для гідрогелів зі ступенем набрякання 100 % і 58 % гідрогелів – зі ступенем набрякання 200 %. Гідрогелі є доволі міцними і витримують значне навантаження до 20,8 кПа. Під час навантаження зразки, одержані за цією методикою гідрогелевих композитних матеріалів, не руйнуються і можуть відновлювати свою попередню форму.

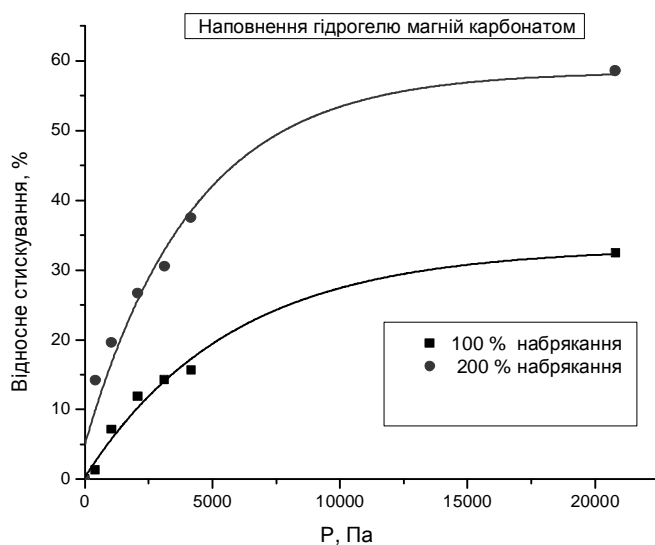


Рис. 9. Стійкість на стискування гідрогелю, наповненого $MgCO_3$ (10%)

Екстрагування йонів магнію у водний розчин із об'єму гідрогелевого композиту, наповненого $MgCO_3$, було підтверджене утворенням білого осаду солей фосфату магнію. Процедура аналізу проводилась за методикою якісної реакції досліджуваного розчину взаємодією з NH_4Cl та NH_4OH у водному розчині, за методикою, наведеною у [8].

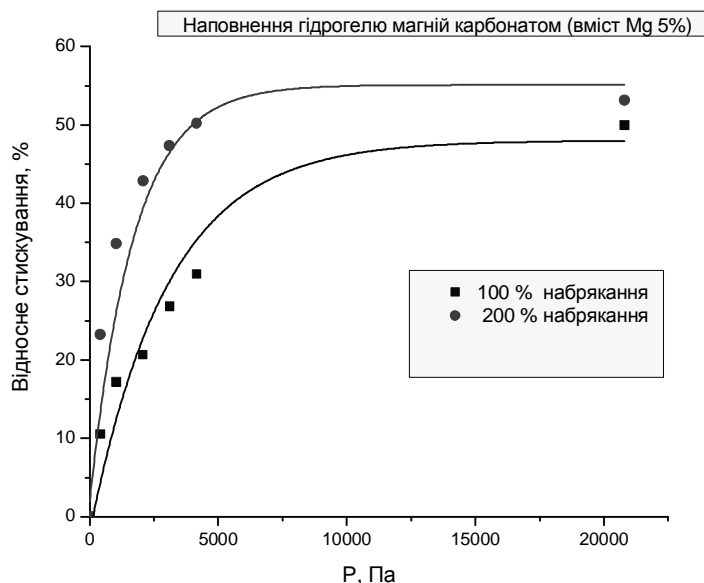


Рис. 10. Стійкість на стискування гідрогелю, наповненого $MgCO_3$ (5 %)

Було проведено дослідження кінетики набрякання та дослідження деформації під час стискування гідрогелів, наповнених калієм лимоннокислим. Крім катіонів, активну біологічну дію можуть також мати аніони, зокрема органічних сполук. З цією метою було запропоновано наповнення гідрогелю аніонами цитринової кислоти. Це було пов'язано з їх присутністю у цитрусових фруктах, які відомі своєю біологічною дією на поверхню шкіри. На рис. 11 показано дослідження деформації під час стискування гідрогелів, наповнених калієм лимоннокислим. Як і очікувалось, із збільшенням ступеня набрякання гідрогелі стають еластичнішими. Після навантаження гідрогелів до 20,8 кПа, вони легко повертаються до своєї початкової форми.

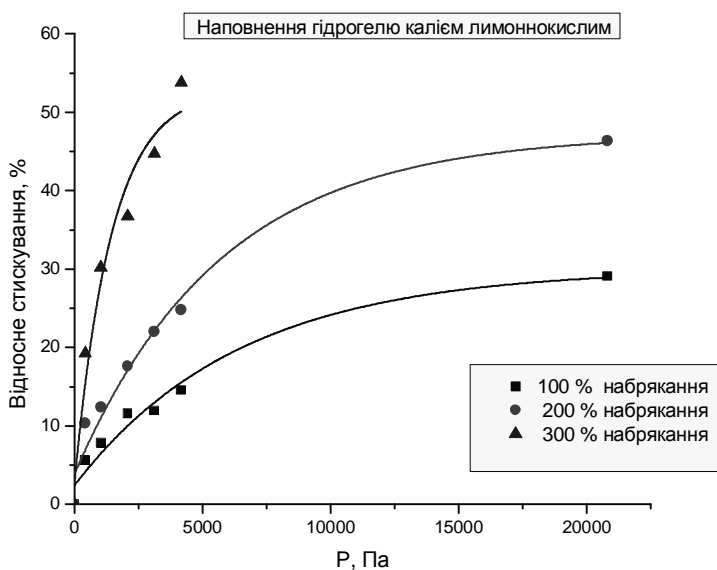


Рис. 11. Стійкість на стискування гідрогелю, наповненого калієм лимоннокислим

На рис. 12 показано кінетику набрякання гідрогелю, наповненого калієм лимоннокислим. Вміст його у композиті становить 10 %. Повне набрякання гідрогелю відбувається протягом 48 год.

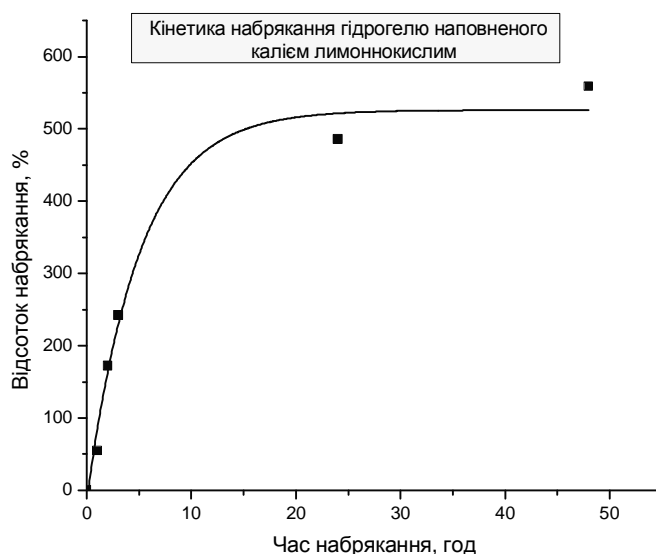


Рис. 12. Кінетика набрякання гідрогелю, наповненого калієм лимоннокислим

Висновки. Отже, в результаті проведених досліджень було отримано багато комплексних гідрогелевих матеріалів на основі природного полімеру – крохмалю і синтетичного полімеру – поліакриламід, наповнених різними мінеральними і органічними, зокрема природними, речовинами. Продемонстровано їхню здатність до набрякання у водному середовищі з утворенням високоеластичних гелів, здатних до пружної (оборотної) деформації під час навантаження, а також вивільнення інкорпорованих у них поживних мінеральних та органічних речовин. Така поведінка розроблених комплексних гідрогелевих матеріалів робить їх перспективними для застосування у медичних та косметичних засобах, зокрема, для одержання косметичних масок.

1. Yue-Sheng Li, Yan Han, Jiang-Tao Qin, Zhi-Yong Song, Hua-Hua Cai, Ji-Fu Du, Shao-Fa Sun, Yi Liu. Photosensitive antibacterial and cytotoxicity performances of a TiO₂/carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogel by in situ radiation construction // *J. APPL. POLYM. SCI.* 2016 DOI: 10.1002/APP.44150. 2. Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H. Hydrogels in pharmaceutical formulations // *Eur.J. Pharm. Biopharm.* – 2000. – 50. – S. 27–46. 3. Букартик Н. М., Чобіт М. Р., Борова С. Г., Надашкевич З. Я., Токарев В. С. Синтез та властивості карбоксил- і аміновмісних гідрогелів на основі акриламід // *ВІСНИК Національного університету “Львівська політехніка”*. – 2016. – № 841. – С. 345–350. 4. Suvarna Kurhade, Munira Momin, Pallavi Khanekar, Supriya Mhatre. Novel Biocompatible Honey Hydrogel Wound Healing Sponge for Chronic Ulcers // *International Journal of Drug Delivery*. – 2013. – 5. – 353–361. 5. Habiboallah G, Nasroallah S, Mahdi Z. Histological evaluation of Curcuma longa- ghee formulation and hyaluronic acid on gingival healing in dog // *Journal of Ethnopharmacology*. – 2008; 120: 335–341. 6. Kim GH, Kang YM, Kang KN. Wound Dressings for Wound Healing and Drug // *Delivery, Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. 2011; 8(1):1-7. 8. Тихонов В. Н. Аналитическая химия магния / В. Н. Тихонов. – М.: Наука, 1973. – С. 26.