

НАНОКОМПОЗИТНІ ГІДРОГЕЛІ, НАПОВНЕНІ МІНЕРАЛЬНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ

© Шевчук О. М., Букартик Н. М., Чобіт М. Р., Надашкевич З. Я., Токарев В. С., 2018

Методом полімеризаційного наповнення синтезовано структуровані нанокompозитні гідрогелі на основі поліакриламід у та попередньо модифікованих реакційноздатними полімерами мінеральних наночастинок гідроксиапатиту, ZnO, TiO₂. Показано, що фізико-механічні характеристики отриманих нанокompозитів значною мірою визначаються природою модифікатора мінеральних наночастинок. Досліджено вплив природи мінерального наповнювача та реакційноздатного модифікатора поверхні наночастинок на колоїдно-хімічні та фізико-механічні властивості нанокompозитних гідрогелів. Отримані гідрогелі характеризуються достатньо високими фізико-механічними властивостями.

Ключові слова: структуровані гідрогелі, реакційноздатні кополімери, радикальна кополімеризація, нанокompозити, мінеральні наночастинок.

O. M. Shevchuk, N. M. Bukartyk, M. R. Chobit, Z. Ya. Nadashkevych, V. S. Tokarev

NANOCOMPOSITE HYDROGELS WITH EMBEDDED MINERAL NANOPARTICLES

© Shevchuk O. M., Bukartyk N. M., Chobit M. R., Nadashkevych Z. Ya., Tokarev V. S., 2018

Cross-linked nanocomposite hydrogels based on polyacrylamide and mineral nanoparticles of hydroxyapatite, ZnO, TiO₂ previously modified by reactive polymers were synthesized via the method of polymerization filling. It is shown that physico-mechanical properties of obtained nanocomposites are determined to a great extent by the nature of the modifier of mineral nanoparticles. The influence of the nature of mineral filler as well as of reactive modifier of nanoparticle surface onto colloidal-chemical and physio-mechanical properties of nanocomposite hydrogels was studied. Obtained hydrogels are characterized by rather high physio-mechanical properties.

Key words: cross-linked hydrogels, reactive copolymers, radical copolymerization, nanocomposites, mineral nanoparticles.

Постановка проблеми. Нові технології ґрунтуються на розробленні нових матеріалів, які можуть бути, зокрема, інноваційною комбінацією відомих компонентів. Сьогодні мінеральні наночастинок застосовують у споживчих товарах і техніці через їх відмінності у властивостях порівняно з макророзмірними матеріалами. А структурне поєднання сітки полімерного гідрогелю з наночастинок (метали, неметали, оксиди металів) обіцяє покращити функціональність композитного матеріалу при застосуванні в різних галузях, зокрема для каталізу, доставки ліків, в електроніці, біосенсоріці, наномедицині і т. п. [1–3]. Таке поєднання може призвести до синергічного покращення властивостей кожного компонента: наприклад, механічної міцності гідрогелю з одночасним зниженням ступеня агрегації наночастинок [4, 5]. Цей взаємний позитивний вплив і пов'язані потенційні застосування викликали сплеск інтересу в останнє десятиліття у багатьох дослідницьких групах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Запропоновано три різні супрамолекулярні конструкції композиту гідрогель-наночастинки: а) мікро- або наногелі, що стабілізують окремі частинки або кілька наночастинок одночасно, б) наночастинки, нековалентно іммобілізовані в гідрогелевій матриці, в) наночастинки, ковалентно іммобілізовані в гідрогелевій матриці. В науковій літературі є огляди, що стосуються структур типу (а), описують їх застосування в біомедицині (зокрема, для доставки ліків), в каталізі й електроніці [6]. Блочні гідрогелі типу (б) і (в) розглядали Шекснайлдер і Шмідт [7], і з того часу було кілька оглядів, що охоплюють тільки дуже специфічні їх застосування [8].

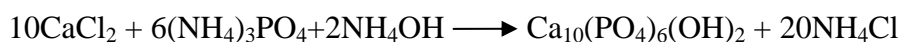
Розроблено різноманітні композити НЧ/гідрогель з різним типами наночастинок, вбудованих в сітку гідрогелю. Для рівномірного розподілу НЧ в об'ємі гідрогелю застосовують п'ять основних підходів: 1) утворення гідрогелю в суспензії наночастинок; 2) фізичне вбудовування наночастинок в гідрогель матриці після гелеутворення; 3) формування реакційноздатних наночастинок в попередньо сформованому гелі; 4) зшивання з використанням наночастинок для формування гідрогелів; 5) утворення гелю з використанням наночастинок, полімерів і різних гелетвірних молекул [9]. Вибір того чи іншого підходу визначається, зокрема, спрямованістю кінцевого застосування композиту наночастинки-гідрогель.

Попри існування цілої низки способів формування нанокомпозитних матеріалів, розвиток науки і техніки потребує створення простих і доступних та удосконалення існуючих способів одержання полімер-мінеральних композитів з покращеними характеристиками.

Метою даної роботи було одержання нанокомпозитних полімерних матеріалів на основі структурованих гідрогелів із вбудованими мінеральними наночастинками методом полімеризаційного наповнення та дослідження їх колоїдно-хімічних та фізико-механічних властивостей.

Експериментальна частина. Синтез пероксидовмісних реакційноздатних кополімерів (РК), бутілметакрилату (БМА), акриламід (АкАм), малеїнового ангідриду (МА) або акрилової кислоти (АК) як гідрофільної складової та пероксидного мономеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ) з різним вмістом мономерних ланок проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в етилацетаті (ЕА) за різних їх співвідношень (сумарна концентрація мономерів 3,5 моль/л) при 333 К у присутності пероксиду лаурилу (ПЛ) як ініціатора (концентрація ініціатора – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) за відомою методикою [10].

Синтез пероксидованого гідроксиапатиту (ГАП) проходив за реакцією:



за такою методикою: було приготовлено 5 % водні розчини хлориду кальцію та триамоній фосфату за мольного співвідношення [Ca]:[P] = 1,67. Необхідну наважку реакційноздатного модифікатора у кількості 25 % від маси хлориду кальцію була попередньо розчинена у розчині триамоній фосфату. Розчин хлориду кальцію термостатували при температурі 313 К у реакторі за інтенсивного перемішування лопатною мішалкою. Потім в реактор по краплях додавали розчин $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ та РК, після чого реакційну суміш термостатували при перемішуванні протягом 7 годин. Після цього реакційну суміш відфільтровували та тричі промивали дистильованою водою. Одержаний осад сушили за кімнатної температури до постійної маси.

Модифіковані реакційноздатними кополімерами напівпровідникові НЧ TiO_2 ($S_{\text{пит}}=5,4 \text{ м}^2/\text{г}$) та ZnO ($S_{\text{пит}}=3,4 \text{ м}^2/\text{г}$) отримували модифікацією їх поверхні з 1 % ацетонового розчину РК за співвідношення тверда фаза : розчин = 1 : 3 при температурі $298 \pm 2 \text{ К}$. Час модифікації – 2 год.

Вміст незворотно адсорбованого олігопероксидного РК на поверхні дисперсних адсорбентів визначали гравіметрично та хроматографічно за формулою:

$$A_{\text{РК}} = (C_{\text{ПМ1}}/C_{\text{ПМ2}}) \cdot 1000, \text{ мг/г}, \quad (1)$$

де $C_{\text{ПМ1}}$ – вміст ланок ПМ на адсорбенті; $C_{\text{ПМ2}}$ – вміст ланок ПМ у РК.

На другій стадії проводили прищеплену полімеризацію акриламиду, ініційовану пероксидними групами РК, попередньо іммобілізованими на поверхні НЧ. Для цього готували розчин АкАм у воді, до якого додавали мінеральні НЧ. Співвідношення компонентів [АкАм]:[H₂O]:[НЧ]=1:1:1 мас для НЧ TiO₂ та ZnO або 1:1:1,5 у випадку НЧ ГАП. Отриману пасту гомогенізували і завантажували в ампулу. Температура полімеризації 353К, час – 8 год. Для підвищення ступеня зшивки композиту в розчин АкАм додавали структуруючий агент N, N'-метилен-біс-акриламід (МБА) у кількості 0,5–2 %. У випадку синтезу наповнених гідрогелів на основі НЧ ГАП полімеризацію ініціювали персульфатом амонію, який попередньо розчиняли у водній фазі.

Конверсію акриламиду при полімеризаційному наповненні визначали дилатометричним методом. Максимальну конверсію контролювали за залишковими подвійними зв'язками бромід-броматним методом [11].

Для визначення гель-фракції зшитих гідрогелів, наповнених мінеральними наночастинками, зразки отриманих стрижнів сушили при T=333К під вакуумом до постійної ваги. Екстракцію розчинної фракції проводили в апараті Сокслета водою або діоксаном протягом 12 год. Загальну гель-фракцію визначали за формулою:

$$\Gamma_3 = (m_{\text{гельек}}/m_{\text{гель}}) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

де $m_{\text{гельек}}$ – маса наповненого гідрогелю після екстракції; $m_{\text{гель}}$ – маса наважки висушеного наповненого гідрогелю.

Гель-фракцію, розраховану відносно полімерної матриці, визначали, враховуючи, що співвідношення у висушеному гідрогелі [наночастинки]:[полімер]=1:1:

$$\Gamma_{\Pi} = (\Gamma_3 - 50) \cdot 2, \quad (3)$$

де Γ_3 – загальна гель-фракція, розрахована за формулою (2).

Міцність наповнених наноккомпозитів на розрив (P, кПа) та відносне видовження при розтягу (ϵ , %) визначали на розривній машині TIRA test 2200 на зразках, виготовлених у вигляді стрижнів діаметром 5,7±0,1 мм.

Результати і обговорення. Полімеризаційним/реакційним наповненням одержано структуровані гідрогелі на основі поліакриламиду із вбудованими наночастинками гідроксиапатиту (ГАП), попередньо модифікованими пероксидовмісним кополімером ПМ-МА або низкомолекулярними модифікаторами поверхні, що містять подвійні зв'язки, здатні до полімеризації – олеїною кислотою (ОК) чи лляною олією (ЛО). Показано, що фізико-механічні характеристики отриманих наноккомпозитів визначаються природою модифікатора НЧ (рис. 1). З термомеханічних кривих видно, що наноккомпозит на основі НЧ ГАП, модифікованих пероксидовмісним РК ПМ-МА, не розм'якшується навіть при T=405 К, що свідчить про формування високоструктурованого і жорсткого наноккомпозитного матеріалу.

Найнижчу термомеханічну стійкість демонструє зразок на основі немодифікованого ГАП. Це пояснюється тим, що у випадку немодифікованих мінеральних НЧ через велику різницю між поверхневими енергіями гідроксиапатиту та полімерної матриці та низьку сумісність цих компонентів відбувається агломерація наночастинок, у результаті чого знижується рівномірність їх розподілу в полімері, що й призводить до погіршення фізико-механічних властивостей наноккомпозитного матеріалу. Композити на основі НЧ ГАП, модифікованих низкомолекулярними реакційноздатними модифікаторами, займають проміжне становище за своїми фізико-механічними властивостями, причому зразок на основі НЧ ГАП, модифікованих лляною олією, характеризуються вищим значенням теплостійкості по Віка. Це може пояснюватись вищим вмістом подвійних зв'язків у цій сполуці порівняно з олеїною кислотою, які можуть брати участь у реакціях структурування.

У результаті модифікації наночастинок TiO₂ та ZnO, які використовуються як широкозонні напівпровідники (зокрема, в фотовольтаїчних комірках), пероксидвмісними модифікаторами отримано мінеральні наночастинки із тонким адсорбційним полімерним шаром, пероксидні фрагменти якого здатні ініціювати радикальні процеси (табл. 1).

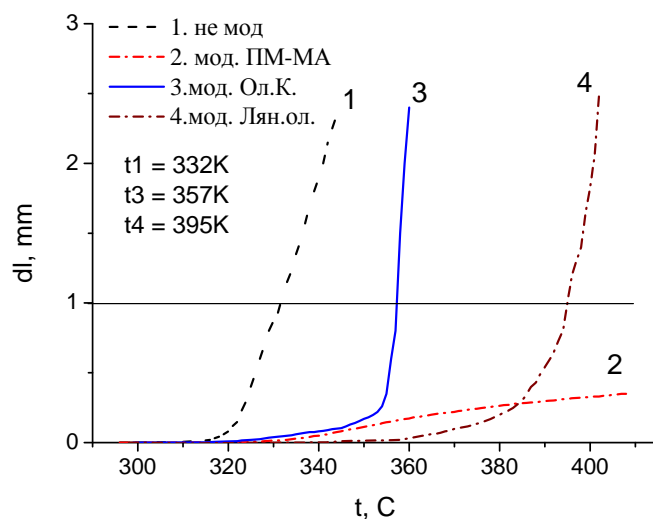


Рис. 1. Термомеханічні криві нанокompозитів на основі модифікованих НЧ ГАП

Таблиця 1

Умови синтезу та характеристики гідрогелів на основі НЧ TiO_2 та ZnO , модифікованих пероксидовмісними РК (співвідношення $[\text{НЧ}]:[\text{АкАм}]:[\text{вода}] = 1:1:1$ мас., $T=353$ К, час полімеризації – 8 год)

№	Природа РК	Природа НЧ	A_{PK} , мг/г	$C_{\text{МБА}}$, % мол	Гель-фракція, %		Ступінь набрякання, %
					Загальна	Відносно полімеру	
1	ПМ-АкАм-АК (17:72:11)	TiO_2	17,5	0	54,2	8,4	
2				1	72,6	45,2	
3	ПМ-БМА-МА (29:27:44)	TiO_2	24,4	0	74,5	49,1	-
4				0,5	96,0	92,0	301
5				1	98,5	97,0	172
6				2	95,1	90,2	154
7		ZnO	20,0	0	83,0	66,1	
8				0,5	91,8	83,5	870
9	2			96,3	92,7	309	

Модифіковані таким чином наночастинки було використано як наповнювач-ініціатор при синтезі наноструктурованих поліакриламідних гідрогелів. Видно, що за відсутності додаткового зшиваючого агенту гель-фракція одержаних композитів є низькою, і структурований гідрогель, здатний до набрякання у воді, не утворюється. Тому в подальшому при синтезі наповнених зшитих гідрогелів в реакційну суміш вводили додатковий зшиваючий агент – МБА. Однак у випадку реакційноздатного кополімеру ПМ-АкАм-АК навіть у присутності зшиваючого агенту структурований гідрогель характеризується низьким вмістом гель-фракції. Очевидно, це пов'язано з низьким вмістом пероксидних фрагментів в цьому РК.

В той же час, у випадку РК ПМ-БМА-МА отримуються структуровані нанокompозитні гідрогелі з високим ступенем зшивки. Навіть за відсутності додаткового структуруючого агенту гель-фракція, розрахована на полімер, становить близько 50 %, а при застосуванні МБА, в залежності від його вмісту – 90–97 %. Слід відзначити, що здатність до набрякання зразків, наповнених ZnO є суттєво вищою, ніж для гідрогелів, наповнених TiO_2 (табл. 1, рис. 2).

Це, очевидно, пояснюється меншим розміром НЧ TiO_2 , що, при однаковому масовому вмісті пероксидованого наповнювача, веде до зростання кількості центрів структурування, і, як наслідок, до

формування гідрогелю з вищим ступенем зшивання. Очевидно, що тривимірна сітка, отримана в результаті прищепленої полімеризації, ініційованої з поверхні пероксидованих НЧ оксидів, є густішою, ніж отримана полімеризації в розчині, а мінеральні НЧ, які знаходяться у вузлах сітки, збільшують її жорсткість. Як наслідок, здатність наповнених гідрогелів до набрякання зменшується.

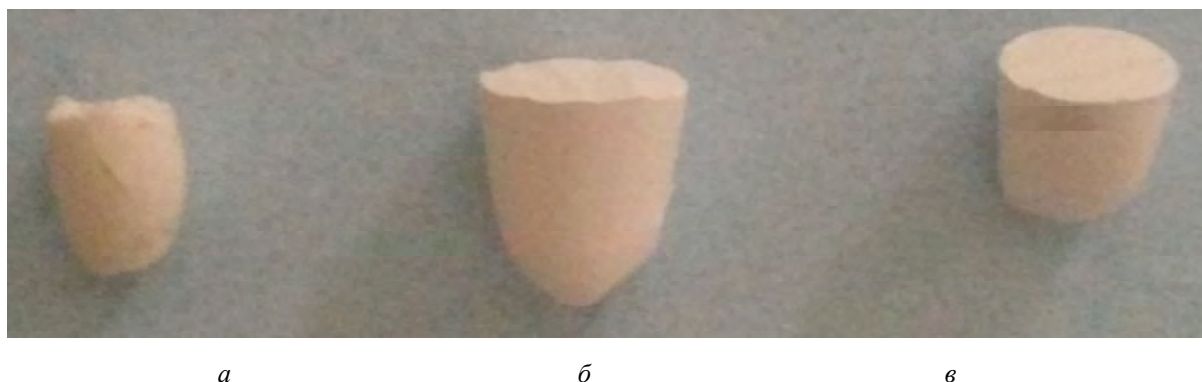


Рис. 2. Зразки гідрогелю п (АкАм) із вбудованими НЧ TiO_2 до (а) та після (б, в) набрякання; ($C_{МБА}=0,5\%$ (а, б), 2% (в))

Результати досліджень фізико-механічних властивостей отриманих гідрогелів із вбудованими наночастинками TiO_2 та ZnO добре узгоджуються з даними, отриманими при вивченні здатності гідрогелів до набрякання (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність фізико-механічних властивостей наповнених гідрогелів на основі поліАкАм від складу композиту

	Наповнювач	$C_{МБА}$	D, мм	S, mm^2	F, Н	P, кПа	ϵ , %
1	TiO_2	0	5,7	25,5	33,7	1321	665
2		0,5	5,7	25,5	53,4	2093	422
3		1,0	5,8	26,4	91,7	3472	42
4		2,0	5,7	25,5	89,5	3509	34
5	ZnO	2,0	5,7	25,5	12,8	501	899

Так, зі збільшенням концентрації додаткового структуруючого агента МБА зростає міцність при розриві з одночасним зменшенням відносного видовження при розриві, що може пояснюватись збільшенням густоти зшивки і жорсткості полімерного гідрогелю. Водночас навіть за відсутності МБА, попри низьку величину гель-фракції, отримані гідрогелі характеризуються достатньо високими фізико-механічними властивостями.

Висновки. Розроблено методи одержання та синтезовано методом полімеризаційного наповнення нанокомпозитні гідрогелі на основі поліакриламідів та мінеральних НЧ гідроксиапатиту, TiO_2 , ZnO , попередньо модифікованих реакційноздатними полімерами. Отримано структуровані нанокомпозитні гідрогелі з високим ступенем зшивки. За відсутності додаткового структуруючого агента гель-фракція, розрахована на полімер, становить близько 50 %, а за його застосування, залежно від його вмісту – 92–98 %. Показано, що фізико-механічні характеристики отриманих наповнених нанокомпозитів значною мірою визначаються природою мінеральних НЧ та природою реакційноздатного модифікатора поверхні НЧ.

1. Gaharwar A. K., Peppas N. A., Khademhosseini A. Nanocomposite hydrogels for biomedical applications // *Biotech & Bioeng.* – 2014. – Vol. 111(3). – P. 441–453. 2. Ha Y., Shih H., Munoz Z.

et al. Visible light cured thiol-vinyl hydrogels with tunable degradation for 3D cell culture // Acta Biomaterialia. – 2014. – Vol. 10. – P. 104–114. 3. Haraguchi K. Nanocomposite hydrogels // *Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2007. – Vol. 11 (3–4). – P. 47–54.* 4. Haraguchi K., Takehisa T. Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic–Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/Deswelling Properties // *Advanced Materials. – 2002. – Vol. 14 (16). – P. 1120–1124.* 5. Merino S., Martín C., Kostarelos K. *et al.* Nanocomposite hydrogels: 3D polymer–nanoparticle synergies for on-demand drug delivery // *ACS Nano. – 2015. – Vol. 9 (5). – P. 4686–4697.* 6. Satarkar N. S., Biswal D., Hilt J. Z. Hydrogel nanocomposites: a review of applications as remote controlled biomaterials // *Soft Matter. – 2010. – Vol. 6. – P. 2364–2371.* 7. Schexnailder P., Schmidt G. Nanocomposite polymer hydrogels // *Colloid Polym. Sci. – 2009. – Vol. 287. – P. 1–11.* 8. Gaharwar A. K., Peppas N. A., Khademhosseini A. Nanocomposite hydrogels for biomedical applications // *Biotechnol. Bioeng. – 2014. – Vol. 111. – P. 441–453.* 9. Thoniyot P., Tan M. J, Karim A. A. *et al.* Nanoparticle–hydrogel composites: concept, design, and applications of these promising, multi-functional materials // *Adv. Sci. – 2015. – Vol. 2. – P. 1400010-1–1400010-13.* 10. Курганский В. С., Пучин В. А., Воронов С. А., Токарев В. С. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами // *Высокомолекулярное соединение. – 1983. – Т (А) 25. – № 5. – С. 997–1004.* 11. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.