



WPLYW ILOŚCI FOTOINICJATORA NA WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURĘ MATRYCY HYDROŻELOWEJ

Sonia Kudlacik, Anna Drabczyk, Katarzyna Bialik-Wąs, Bożena Tyliszczak
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

EFFECT OF THE PHOTOINITIATOR AMOUNT ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE HYDROGEL MATRIX

Streszczenie

W pracy przedstawiono syntezę materiałów hydrożelowych metodą fotopolimeryzacji. Zsyntezowano szereg materiałów różniących się zawartością fotoinicjatora oraz przeprowadzono badanie zdolności pęcznienia i inkubację. Wykonano pomiar kątów zwilżania i analizę spektroskopową FT-IR. Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono wpływ ilości fotoinicjatora na budowę materiału polimerowego. Zsyntezowane materiały cechowały się różną strukturą usieciowania, a co za tym idzie różnymi właściwościami. Możliwość modyfikacji struktury stwarza większe możliwości w zastosowaniach tych materiałów.

Słowa kluczowe: hydrożele, fotopolimeryzacja, chitozan, fotoinicjator, absorpcja, stopień usieciowania.

Abstract

The paper presents a synthesis of the hydrogel materials by photopolymerization. A series of materials differing in the amount of photoinitiator was prepared. In these studies the ability of swelling of attained materials was determined. What is more, incubation studies were also carried out. Measurements of contact angles was conducted and a chemical structure of obtained materials was defined using FT-IR spectroscopy. On the

basis of the research the impact on the amount of the photo-initiator on the structure of a polymeric material have been defined. Synthesized materials were characterized by a different degree of the cross-linking, and therefore they have different properties. Hence the conclusion that possibility of the structure modifying of the material creates more opportunities for its use.

Keywords: hydrogels, photopolymerization, chitosan, photoinitiator, adsorption, degree of crosslinking.

WPROWADZENIE

Pierwszy hydrożel został zsyntezowany w 1960r. przez dwóch naukowców – Wihterle’a i Lim’a. Otrzymano wtedy soczewki kontaktowe z – hydroksyetylometakrylanu (HEMA). Materiały te cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem w aplikacjach medycznych i farmaceutycznych. Ze względu na dużą zawartość wody w swojej budowie, plastyczność i miękkość wykazują podobne właściwości do żywych tkanek. Hydrożele cechują się również zdolnością do dyfuzji cząsteczek substancji, przez co znajdują zastosowanie w systemach dostarczania leków do organizmu.

Hydrożelem nazywa się usieciowany przestrzennie materiał, mający zdolność do pęcznienia w wodzie i płynach ustrojowych, zbudowany z hydrofilowych polimerów. Regulując masę cząsteczkową tych materiałów, możemy uzyskiwać materiał o selektywnych właściwościach, ponieważ stopień pęcznienia zależy od stopnia usieciowania. Przez stopień usieciowania rozumie się ilość moli czynnika sieciującego w stosunku do ilości moli powtarzających się jednostek meru. Większy stopień usieciowania łańcuchów polimerowych może być barierą do przepuszczania dużych cząstek np. peptydów, natomiast będzie umożliwiał dyfuzję mniejszych cząstek np. kofeiny lub glukozy. Im bardziej usieciowana struktura, tym mniejsza ruchliwość łańcuchów polimerowych i w konsekwencji mniejszy stopień pęcznienia.

MATERIAŁ I METODY

Materiał hydrożelowy został otrzymany poprzez rozpuszczenie chitozanu i żelatyny w 0,05 % roztworze kwasu octowego, do którego kolejno dodano czynnik sieciujący (diakrylan poli(glikolu etylenowego) $M_w = 700$ oraz fotoinicjator (2-hydroksy-2-metylopropiofenon). Wykonano szereg syntez, w których zmieniano ilości fotoinicjatora tj. 0,25 ml; 0,50 ml; 0,75 ml; 1,00 ml; 1,25 ml, skład kompozycji przedstawiono w **Tabeli 1**. Tak sporządzoną mieszaninę intensywnie homogenizowano, po czym wylewano do formy i utwardzano pod lampą

UV przez 2 minuty. Do przeprowadzenia fotopolimeryzacji zastosowano lampę Emita VP-60 o następujących parametrach: moc – 120 W, stosowana długość fali $\lambda=320$ nm.

Tabela 1. Skład kompozycji hydrożelowych.
Table 1. The composition of the hydrogel mixtures

Próbka	Żelatyna 2% v/v	Chitozan 3%v/v	Fotoinicjator	PEGDA 700
1	20 ml	30 ml	0,25 ml	8 ml
2	20 ml	30 ml	0,50 ml	8 ml
3	20 ml	30 ml	0,75 ml	8 ml
4	20 ml	30 ml	1,00 ml	8 ml
5	20 ml	30 ml	1,25 ml*	8 ml

*zbyt duża ilość fotoinicjatora w stosunku do ilości czynnika sieciującego – brak usieciowania materiału

Po wysuszeniu materiału wycięto próbki, które poddano następującym badaniom:

- badanie zdolności pęcznienia:
wysuszoną próbkę o masie około 1 g umieszczono w roztworach wody destylowanej, sztucznej śliny oraz symulowanych płynach ustrojowych (SBF) i określano ich masę po 1 h, 24 h, 48 h. Po przeprowadzonym badaniu określano stopień pęcznienia próbki.
- badanie inkubacyjne:
próbki inkubowano w 37°C przez siedem dni w wodzie destylowanej, sztucznej ślinie oraz symulowanych płynach ustrojowych i mierzono codziennie zmiany wartości pH roztworów.
- badanie spektroskopowe:
strukturę materiału hydrożelowego określono na podstawie badań spektroskopowych FT-IR z transformatą Fouriera. Przeprowadzono badanie dla materiału przed oraz po inkubacji.
- badanie zwilżalności powierzchni (Kruss DSA 100M):
wysuszoną próbkę polimeru poddano badaniu kąta zwilżalności przy pomocy wody destylowanej. Wyznaczono kąty zwilżania powierzchni dla wybranych materiałów oraz fotografowano zachowanie się materiału pod wpływem kropli wody.

TEORIA I OBLICZENIA

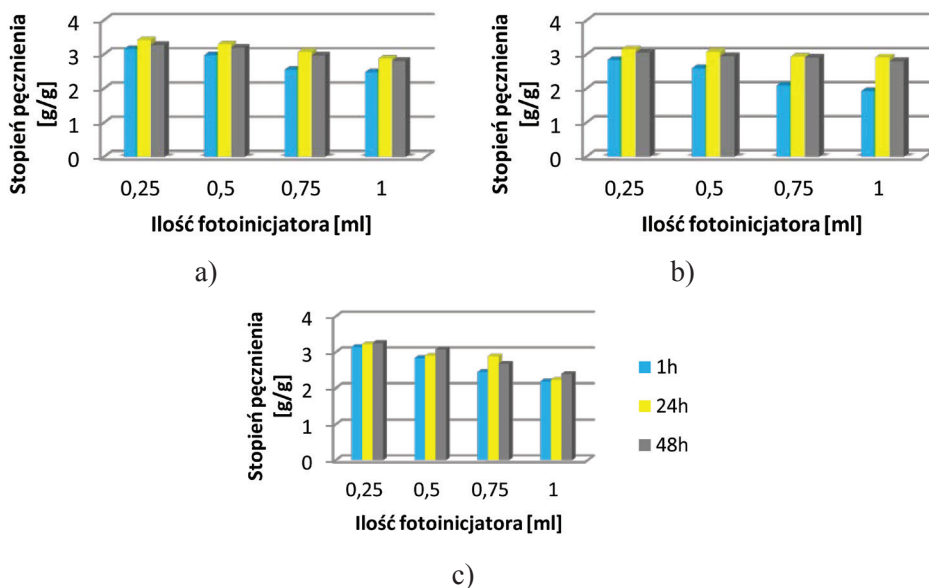
Syntezywanie materiałów polimerowych poprzez inicjowanie fotochemiczne jest uważane za metodę proekologiczną ponieważ mamy do czynienia z dużą szybkością reakcji i jednocześnie małym zużyciem energii. Nie ma konieczności

używania rozpuszczalników oraz są małe wymagania co do przestrzeni reakcji. Początkowo metoda ta była głównie stosowana do powłok ochronnych takich jak farby czy lakiery jednak obecnie znalazła zastosowanie w przemyśle drukarskim, mikrolitografii czy do utwardzania klejów światłoczułych. Do fotopolimeryzacji w monomerach winylowych dochodzi pod wpływem wprowadzenia odpowiednich grup chromoforowych, które absorbują promieniowanie ultrafioletowe i widzialne. Poprzez absorpcję promieniowania dochodzi do dysocjacji wiązania zawartego w monomerze i wytworzenia wolnych rodników, które będą inicjowały reakcję polimeryzacji. Podczas reakcji fotoinicjowania używa się fotoinicjatorów, które ulegają fotolizie i tworzą aktywne rodniki. W celu polepszenia tej metody badacze syntetyzują nowe fotoinicjatory i monomery, które będą cechowały się lepszą chłonnością wody oraz rozpuszczalnością.

WYNIKI I DYSKUSJA

- badanie zdolności pęcznienia:

na **Rysunku 1.** przedstawiono stopnie pęcznienia materiałów hydrożelowych w takich roztworach jak woda destylowana, SBF oraz sztuczna ślina.



Rysunek 1. Wpływ ilości fotoinicjatora na stopień pęcznienia [a) woda destylowana; b) SBF; c) sztuczna ślina].

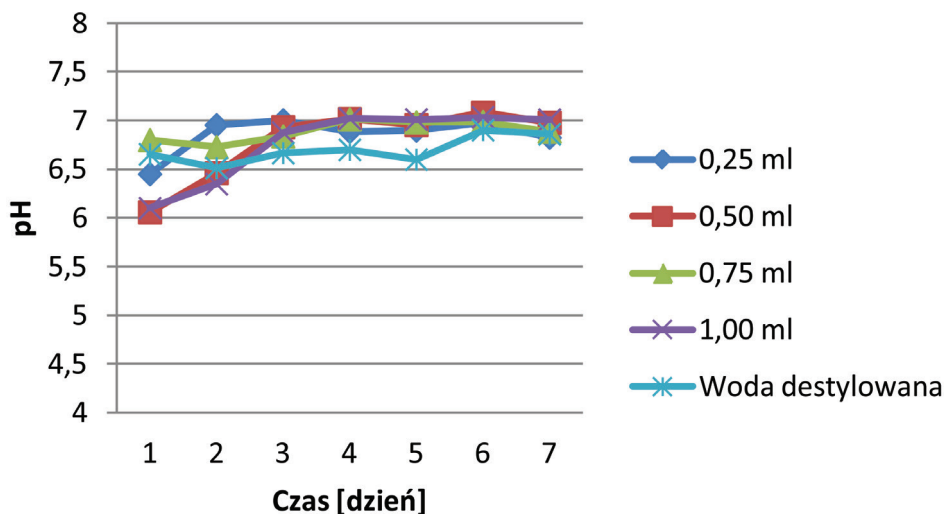
Figure 1. The impact of the amount of photoinitiator on the swelling degree [a) distilled water; b) SBF; c) artificial saliva].

Na podstawie wykresów zdolności pęcznienia stwierdzono, że zsyntezowany materiał wykazuje zdolność do pęcznienia w roztworach wodnych. Największym pęcznieniem charakteryzują się próbki inkubowane w wodzie destylowanej, ponieważ nie posiada ona jonów, które mogą wpływać na wzrost usieciowania struktury, a tym samym zmniejszać pęcznienie. Wraz ze wzrostem ilości fotoinicjatora zwiększa się usieciowanie struktury makrocząsteczek, a tym samym maleje stopień pęcznienia materiału. Dodatkowo obecność pierścienia aromatycznego w fotoinicjatorze wpływa na utrudnienie pęcznienia ponieważ związek ten ma charakter zawady przestrzennej. Im więcej fotoinicjatora, tym więcej pierścieni aromatycznych/ zawad przestrzennych. W większości przypadków próbki cechują się największym pęcznieniem po 24 h, natomiast po 48 h ich stopień pęcznienia maleje. Może to być spowodowane wymywaniem nieprzereagowanych monomerów z wnętrza hydrożelu i zmniejszeniem się jego masy.

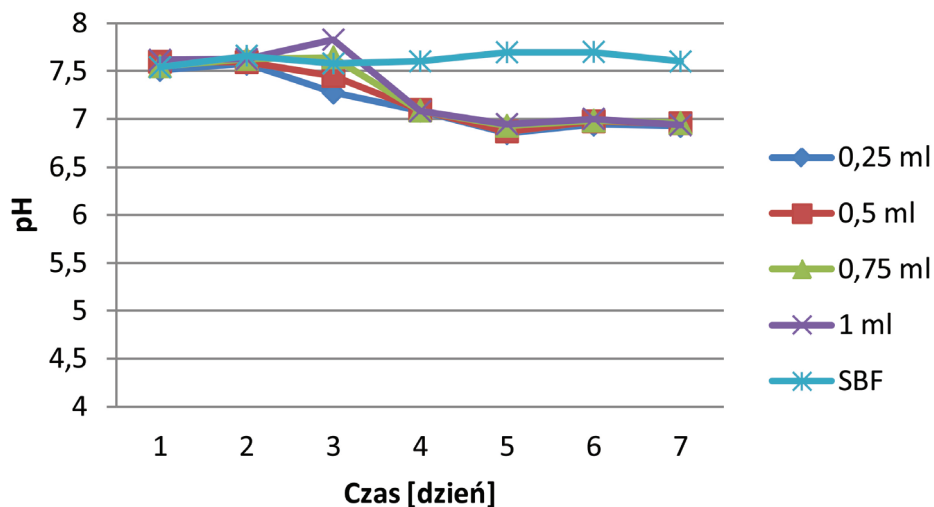
- badanie inkubacyjne:

na **Rysunku 2.** przedstawiono zmiany w wartościach pH dla wody destylowanej, SBF'u i sztucznej śliny w ciągu tygodniowej inkubacji w temperaturze 37°C.

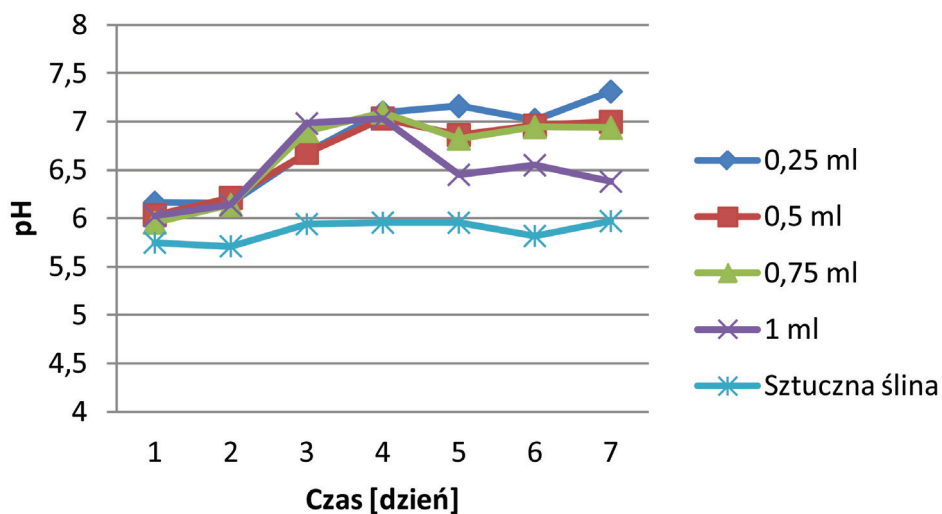
Poprzez badanie inkubacyjne możemy zaobserwować buforujący charakter zsyntezowanego materiału, ponieważ przez cały cykl pomiarów obserwujemy zmiany pH wokół wartości obojętnej ($\text{pH}=7$). Potwierdzeniem tej teorii jest porównanie wartości pH badanej próbki z ślepą próbą. Przez cały czas pomiarów nie zaobserwowano większych skoków wartości pH, co daje informację o niezdegradowaniu inkubowanych próbek.



a)



b)

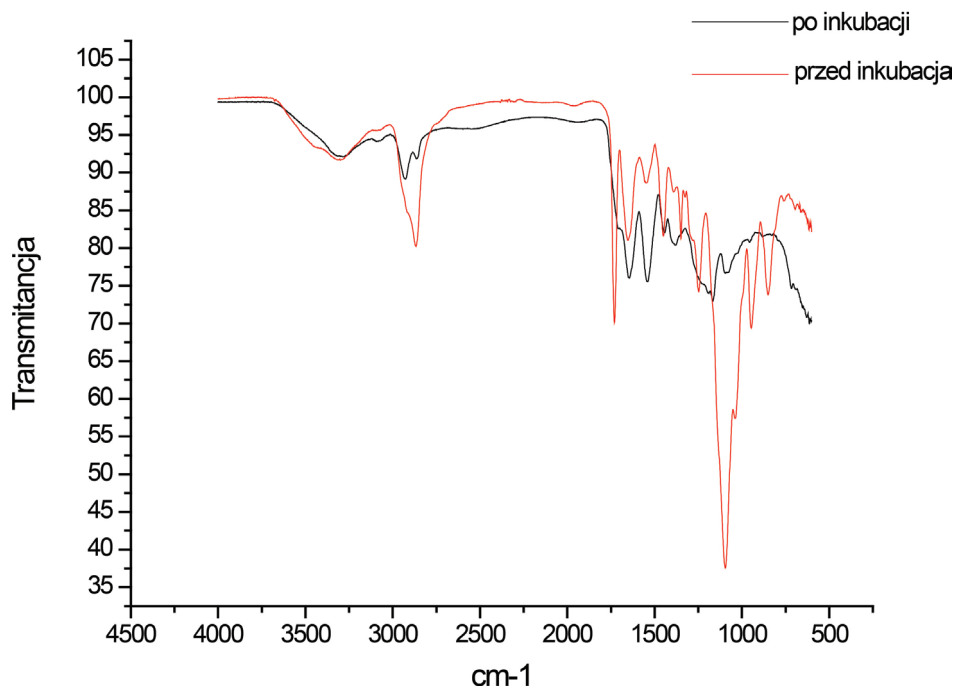


c)

Rysunek 2. Wpływ ilości fotoinicjatora na wartość pH [a) woda destylowana; b) SBF; c) sztuczna ślina].

Figure 2. The impact of the amount of photoinitiator on pH value [a) distilled water; b) SBF; c) artificial saliva].

- badanie spektroskopowe:



Rysunek 3. Widmo FT-IR próbki z 0,25 ml fotoinicjatora przed i po miesięcznej inkubacji w SBF.

Figure 3. The FT-IR spectra of sample based on 0.25 ml of photoinitiator before and after a month of incubation in SBF.

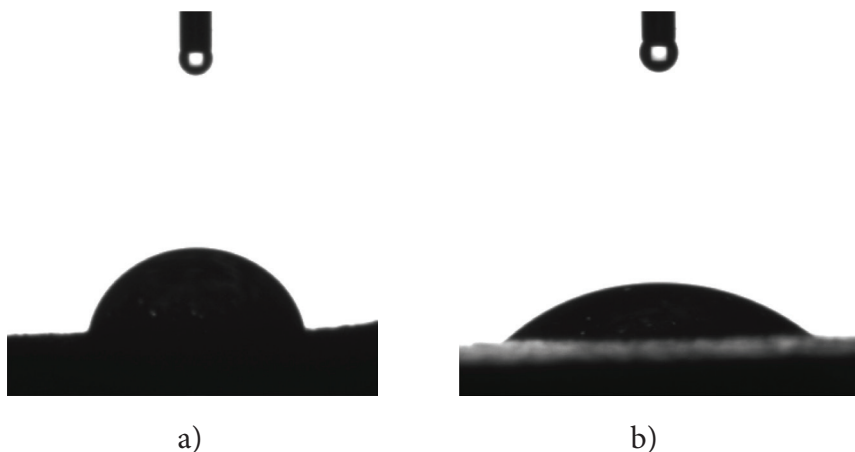
Tabela 2. Zestawienie charakterystycznych pasm.

Table 2. The specification of characteristics bands

Wiązanie	Typ drgań	Zakres absorpcji [cm ⁻¹]
O-H	rozciągające	3350
C-H <i>aromat.</i>	rozciągające	3000
C-H <i>alifat.</i>	rozciągające	2900
C=O <i>aromat.</i>	rozciągające	1650,1700
C=O	rozciągające	1540
C=C	rozciągające	1500
C-N	walencyjne	1100

Na **Rysunku 3.** zostało przedstawione widmo badanej próbki przed i po trzydziestodniowej inkubacji. Natomiast w **Tabeli 2.** określono odpowiadające pikom z widma typy drgań, ich wiązania oraz ich zakres absorpcji. Dzięki analizie FT-IR możemy poznać dokładniej strukturę zsyntezowanego materiału. Po miesięcznej inkubacji obserwujemy zanik lub mniejszą intensywność charakterystycznych pasm występujących w próbce przed badaniem. Daje to informację o zachodzącej degradacji. Degradację tę możemy określić mianem „bio”, ponieważ nie obserwujemy pojawiania się innych, nowych pików na widmie.

- badanie zwilżalności powierzchni:



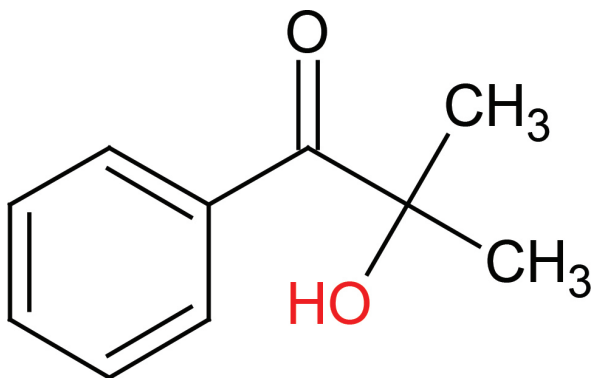
Rysunek 4. Zwilżanie materiału hydrożelowego przez kroplę wody
[a) 0,25 ml fotoinicjatora; b) 1,00 ml fotoinicjatora].

Figure 4. The wetting of hydrogel material by a drop of water
[a) 0.25 ml of photoinitiator; b) 1.00 ml of photoinitiator].

Tabela 3. Kąty zwilżania materiału hydrożelowego.

Table 3. Contact angles of the hydrogel material

Ilość fotoinicjatora [ml]	Kąt pierwszy [deg.]	Kąt drugi [deg.]	Kąt średni [deg.]
0,25	73	80	76,5
1,00	39	41	40



Rysunek 5. 2-hydroksy-2-metylopropiofenon (Darocur 1173).

Figure 5. 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (Darocur 1173).

Rysunek 4. przedstawia fotografię zwilżania próbki hydrożelowej wodą z różną zawartością fotoinicjatora, natomiast w **Tabeli 3.** przedstawiono kąty zwilżania wyznaczone dla danego materiału. Próbka z większą ilością fotoinicjatora charakteryzuje się mniejszym kątem zwilżania, ponieważ fotoinicjator zawiera w swojej budowie grupy hydroksylowe (**Rysunek 5.**), które łączą się z kroplą wody tworząc wiązania wodorowe i przyciągając tym samym kroplę do powierzchni materiału. Im więcej fotoinicjatora, tym więcej w strukturze grup hydroksylowych i silniejsze przyciąganie wody przez materiał.

WNIOSKI

Dzięki przeprowadzonym badaniom stwierdzono, że zsyntezowany materiał ma zdolność do wchłaniania roztworów wodnych w sposób odwracalny. Wykazuje on cechy biodegradacji i posiada buforujący charakter. Ze względu na ekologiczną metodę syntezy oraz unikatowe właściwości tych materiałów, mogą one znaleźć szerokie zastosowanie w takich dziedzinach jak farmacja, medycyna czy stomatologia. W pracy potwierdzono badaniami tezę dotyczącą wpływu gęstości usieciowania na stopień pęcznienia materiałów – im stopień usieciowania struktury większy, tym mniejszy stopień pęcznienia.

LITERATURA

Andrzejewska E., Marcinkowska A., Podgórska M., Stępiak I., Sydej M., (2009) *Photopolymerization. New investigations. New Materials*, Polimery 5: 325-404.

Gupta P., Vermani K., Garg S., (2002) *Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery*, DDT 10: 569-578.

Peppas N. A., Merrill E. W., (1977) *Hydrogels as swollen elastic networks*, J. Appl. Sci. 21: 1763-1770.

Podual K., Doyle F. J., Peppas N. A., (2000) *Preparation and dynamic response of cationic copolymer hydrogels containing glucose oxidase*, Polymer 41: 3975-3983.

Rabek J.F., (2013) *Polimery*, Warszawa: PWN.

Tyliszczak B., Pielichowski K., (2007) *Charakterystyka matryc hydrożelowych – zastosowania biomedyczne superabsorbentów polimerowych*, Czasopismo Techniczne. Chemia, 104: 159-167.

Badania wspierane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (**Grant Lider / 033/697 / L – 5/13 / NCBR/ 2014**)

Inż. Sonia Kudłacik, Mgr inż. Anna Drabczyk, dr inż. Katarzyna Bialik-Wąs,
dr inż. Bożena Tyliszczak
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki,
Katedra Chemii i Technologii Polimerów
Ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Wpłynęło: 18.04.2016

Akceptowano do druku: 1.06.2016