

## КАТІОННИЙ КРОХМАЛЬ ДЛЯ рН-ЗАЛЕЖНИХ ГІДРОГЕЛІВ

*Собуцький О.П., Костик О.А., Будішевська О.Г.*

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна*

*Olha.H.Budishevsk@lpnu.ua*

Актуальним завданням, яке стоїть перед науковцями світу та фахівцями виробництва є створення нових полімерних матеріалів на основі природних полімерів та заміщення синтетичних полімерів природними. Особливо це є важливим для таких галузей як харчова та косметична промисловість, медицина, ветеринарія.

У цих галузях широко використовують гідрогелі на основі синтетичних та природних полімерів. Гідрогелеві системи застосовують у косметичних засобах та лікарських препаратах для лікування захворювань шкіри, опіків, ран та інших уражень поверхні тіла. Гідрогелеві матеріали для лікування та догляду за шкірою використовують у вигляді пов'язок, наповнених поживними, лікарськими (ЛР) та біологічно активними речовинами (БАР), гелевих масок, гелевих кремів тощо. Гідрогелеві матеріали використовують як імпланти, для ін'єкцій.

На їх основі створюють різноманітні системи адресної доставки лікарських речовин. Одним з напрямів створення таких систем доставки, які абсорбують або солюбілізують ЛР або БАР різної природи та здатні їх вивільняти у патологічних органах живих організмів або для трансдермальної дії. Такі системи можуть також забезпечувати вилучення токсичних речовин з середовища біологічних рідин та з поверхні шкіри.

До таких матеріалів ставлять такі вимоги, як нетоксичність, біодеградабельність, бактерицидність та бактеріостатичність, здатність до комплексоутворення з іонами важких металів та токсинами, а також доступність і невелика вартість сировинних джерел.

Унікальним матеріалом для створення рН чутливих гідрогелевих систем на даний час є природний полісахарид хітозан, який містить  $\text{NH}_2$ - групи, які у кислих водних розчинах перетворюються на амонійні, завдяки чому хітозан проявляє бактерицидні властивості, є комплексоутворювачем з важкими металами і токсинами. Але в Україні він є малодоступним і дорогим. Тому створення аміновмісних аналогів хітозану в Україні є актуальним питанням. Найбільш поширеним полісахаридом в Україні є крохмаль.

З огляду на вищесказане створення рН залежних гідрогелевих матеріалів на основі катіонного крохмалю, які є нетоксичними, біосумісними, біодеградабельним та вдосконалення методу катіонування крохмалю є актуальною проблемою. Використання крохмалю як вихідного реагенту є економічно обґрунтованим, оскільки джерела його добування є невичерпними і відтворюваними.

**Метою роботи** було одержання рН залежних гідрогелів на основі прищеплених кополімерів катіонного крохмалю та акрилової кислоти.

Для цього були вирішені наступні завдання:

- одержано катіонуючий реагент 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлорид (КР) спрощеним одnoreакторним методом з використанням триетиламіну, хлоридної кислоти та епіхлоргідрину;

- одержано катіонний крохмаль (КК) взаємодією кукурудзяного крохмалю з 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлоридом;
- одержано кополімер катіонний крохмаль-пр-поліакрилова кислота радикальною прищепленою кополімеризацією акрилової кислоти (АК) та КК;
- досліджено залежність ступеня та ефективності прищеплення від умов кополімеризації: концентрації ініціатора *трет*-бутилгідропероксиду, концентрації АК, співвідношення АК : КК та концентрації зшивача N,N'-метилен-*біс*-акриламід;
- одержано гідрогелі на основі кополімеру катіонний крохмаль-пр-поліакрилова кислота;
- досліджено залежність набрякання гідрогелів від рН середовища.

Катіонуючий реагент 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлорид одержували однореакторним методом взаємодією триетиламіну, HCl та епіхлоргідрину у присутності води і каталізатора [1].

Катіонний крохмаль одержували взаємодією КР і кукурудзяного крохмалю у присутності NaOH (рис. 1) [1]. В результаті катіонування кукурудзяного крохмалю одержували колоїдно розчинний у воді катіонний крохмаль із ступенем заміщення атомів водню в гідроксильних групах піранозних циклів крохмалю (СЗ) до 0,4. Показано, що СЗ залежить від співвідношення КР : крохмаль, NaOH : КР та кількості води.

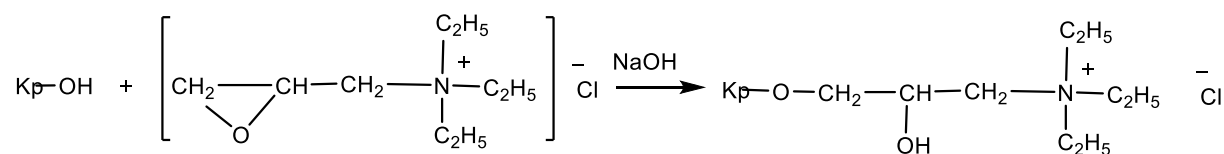


Рис. 1. Схема взаємодії кукурудзяного крохмалю з катіонуючим реагентом 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлоридом з утворенням катіонного крохмалю

Одержаний КК був застосований для одержання рН чутливих гідрогелів через радикальну прищеплену кополімеризацію КК з АК при ініціюванні *трет*-бутилгідропероксидом у водному середовищі у присутності зшивача метилен-*біс*-акриламід. При набряканні у водному середовищі зшиті кополімери КК-пр-поліакрилова кислота (КК-пр-ПАК) формували прозорі, механічно міцні гідрогелі (рис. 2). Ступінь рівноважного набрякання (СРН) КК-пр-ПАК залежав від рН середовища.

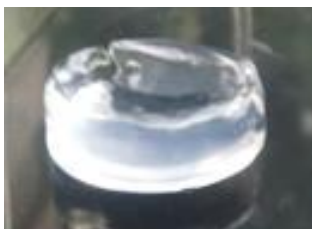


Рис. 2. Гідрогель, сформований кополімером КК-пр-ПАК при набряканні у воді.

Каркасом гідрогеля являється кополімер КК-пр-ПАК, який містить ланцюги КК з катіонними фрагментами і прищеплені ланцюги поліакрилової кислоти (ПАК) з С(О)ОН групами. Макромолекули прищепленого кополімеру зшиті завдяки використанню зшивача метилен-*біс*-акриламід.

Показано, що СРН зростає при зменшенні рН водного середовища від рН 6,0 до рН 1,5 та при збільшенні рН від 6,0 до рН 11,0. Набрякання у кислому середовищі зумовлено зростанням

сольватації катіонних груп і колапсом  $C(O)OH$ , а зростання  $CPH$  у лужному середовищі зумовлено іонізацією і сольватацією  $C(O)O^-$  груп у ланцюгах ПАК. При рН 6,0  $CPH$  мінімальний, що можна пояснити мінімальною іонізацією унаслідок електростатичної взаємодії катіонних та  $C(O)O^-$  груп.

Такі рН залежні гідрогелі можуть бути використані при створенні засобів лікування та догляду за шкірою як абсорбенти біологічно активних і лікарських речовин.

#### Література.

1. Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin / O. A. Kostyk, O. H. Budishevskaya, V. B. Vostres [et al.] // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – N 6. – P.11