



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.214>
УДК 541.64

О. НАДТОКА,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 64/13, вул. Володимирська, Київ, 01601, Україна,
ORCID: 0000-0003-1868-3885

О. ВАЩЕНКО,

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, 60, просп. Науки, Харків, 61072, Україна,
ORCID: 0000-0002-7447-9080

Н. КУЦЕВОЛ,

Київський 64/13, вул. Володимирська, Київ, 01601, Україна, національний університет імені Тараса Шевченка,
ORCID: 0000-0002-1468-4111

ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗШИТИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ ТА ПОЛІАКРИЛАМІДУ

Досліджено термічні властивості зшитих полімерів на основі хітозану та поліакриламід. Зразки отриманих сітчастих полімерів, до складу яких входили ланцюги поліакриламід та хітозану, було отримано у вигляді гідрогелевих матеріалів шляхом радикальної полімеризації акриламід за наявності хітозану з використанням окисно-відновної системи церій (IV) амоній нітрату як ініціатора та N,N' -метилен-біс-акриламід як зшивача. Структуру отриманих полімерів було підтверджено шляхом порівняння їх ІЧ-спектрів зі спектром хітозану та поліакриламід. Показано, що в ІЧ-спектрі хітозанвмісного зразка пік за 2932 см^{-1} свідчить про наявність CH_2 -груп у полімерних ланцюгах і утворення поперечних зшивок. Деформаційні та валентні коливання амідної групи у поліакриламіді спостерігаються за $1600\text{--}1660\text{ см}^{-1}$, а смуга за 1633 і 1411 см^{-1} , яка з'являється при утворенні амідного зв'язку поліакриламід, відповідає коливанням C–N у прищепленому кополімері. Ці характерні смуги підтверджують можливість прищепленої кополімеризації акриламід на хітозан. Методом термогравіметричного та диференціального термогравіметричного аналізу досліджено вплив масового співвідношення хітозану та поліакриламід на термічні властивості полімерних систем. У всіх термоаналітичних вимірюваннях застосовували атмосферний газ (1 бар, відносна вологість 40 %). Зразки досліджували після вакуумного сушіння за тиску 4×10^{-7} бар і температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ із використанням концентратора Concentrator Plus. Криві ТГА та ДТГ отримували в діапазоні температур від 30 до $500\text{ }^\circ\text{C}$ за швидкості сканування $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ із використанням 40 мкл тиглів із алюміній оксиду. Було встановлено, що збільшення концентрації хітозану під час синтезу зменшує кількість зв'язаної води в отриманих зразках. Аналіз термодеструкції на завершальних етапах нагрівання вказує на те, що наявність хітозану у зразках зшитих полімерів підвищує їх термостійкість на $10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$. Отримані закономірності можуть бути використані при створенні композиційних матеріалів для гідрогелевих раневих пов'язок і покритивних лікувальних засобів зовнішнього застосування.

Ключові слова: поліакриламід, хітозан, зшиті полімери, термічний аналіз.

Вступ

Гідрогелі на основі зшитого поліакриламід є перспективними матеріалами для біомедичного застосування та біотехнологій завдяки високим водоутримуючим властивостям. Вони використовуються як системи для доставки

ліків, вологий перев'язувальний матеріал для лікування ран, опіків і різних хвороб шкіри, а також для вилучення важких металів і барвників тощо [1, 2]. Незважаючи на поширеність поліакриламідних гідрогелів, існує попит на гідрогелеві матеріали з покращеними

Цитування: Надтока О., Ващенко О., Куцевол Н. Термічні властивості зшитих полімерів на основі хітозану та поліакриламід. *Полімерний журнал*. 2022. 45, № 3. С. 214—220. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.214>

характеристиками та функціональністю, зокрема механічними, сорбційними, здатністю до набухання, а також бажаними є бактеріцидні властивості.

Оскільки впровадження та використання нових матеріалів і речовин у біомедицині передбачає їх складну перевірку на відповідність високим вимогам до якості та безпеки для здоров'я людини, одним із найпростіших і при цьому ефективних шляхів для покращення фізико-хімічних властивостей гідрогелів є створення мультикомпонентних сітчастих полімерів, що поєднують як дозволені для медичного використання синтетичні полімери, так і природні полімери [3].

Серед природних полімерів широко використовуються полісахариди завдяки своїй біосумісності, здатності до біологічного розкладання та низькій вартості. Катіонний полімер хітозан, отриманий після лужного деацетилювання хітину [4], є другим за поширеністю біополімером після целюлози і зарекомендував себе як один із перспективних матеріалів біомедичного застосування. Хітозан складається в основному з одиниць β -[1-4]-2-ацетамідо-2-дезоксид-Д-глюкози, тому він добре розчиняється у мінеральних та органічних кислотах за рахунок протонування функціональної NH_2 -групи у положенні С-2 повторюваної одиниці Д-глюкозаміну, створюючи поліелектролітне кисле середовище.

В літературі описано небагато методів кополімеризації хітозану з акриламідом. Відмічається отримання гідрогелю шляхом зшивання суміші акриламід з хітозаном за допомогою $\text{N,N}'$ -метилен-біс-акриламід [5]. Також описано методи прищеплення акриламід на карбоксиметилхітозан із використанням церій (IV) амоній нітрату як ініціатора в атмосфері азоту у водному розчині [6].

З метою отримання багатофункціональних гідрогелевих матеріалів було синтезовано гелі на основі зшитих полімерів, що складаються з ланцюгів хітозану та поліакриламід. Отримання гідрогелів за різного співвідношення ланцюгів синтетичного та природного полімерів проводили шляхом радикальної (ко)полімеризації акриламід за наявності хітозану з використанням окисно-відновної системи церій (IV) амоній нітрату як ініціатора, а також зшивача $\text{N,N}'$ -метилен-біс-акриламід.

Отримані зразки охарактеризовано методом ІЧ-спектроскопії та досліджено термічними методами для вивчення впливу масового співвідношення хітозану та поліакриламід на термічні властивості гідрогелів.

Експериментальна частина

Матеріали

Акриламід (АА) від Fluka двічі кристалізували з хлороформу та сушили у вакуумі за кімнатної температури протягом 24 год. Церій (IV) амоній нітрат (ЦАН), $\text{N,N}'$ -метилен-біс-акриламід (МБА), концентровані оцтова та нітратна кислоти (Sigma- Aldrich) були використані без додаткового очищення. Хітозан (Х) із середньою молекулярною масою 250 000, в'язкістю 30–100 сП і ступенем деацетилювання $> 90\%$ було отримано від Glentham LifeSciences. Дистильовану воду використовували для всіх експериментів, зокрема як середовище полімеризації під час синтезу та очищення гідрогелів.

Синтез гідрогелів

Для синтезу гідрогелів готували суміш реагентів: 0,05; 0,10 і 0,20 г хітозану розчиняли у 25 мл 2 %-вого водного розчину оцтової кислоти. Потім додавали суміш 3,5 г акриламід і 0,4 % (мас./мономер) $\text{N,N}'$ -метилен-біс-акриламід. Отриману реакційну суміш барботували аргонном протягом 25 хв. і додавали ініціатор реакції 1 мл церій (IV) амоній нітрату (0,03 ммоль/мл). Після 24 год. полімеризації було отримано гідрогелі; їх занурювали в дистильовану воду кімнатної температури на 48 год. для видалення хімічних речовин, що не прореагували. Зшиті гідрогелі були отримані за різних співвідношень між хітозаном і поліакриламідом. Зразки полімерів було позначено як ПАА-Х-0,05; ПАА-Х-0,1; ПАА-Х-0,2, де цифрами позначено масу хітозану в отриманому зразку.

Для порівняння отримали гідрогель на основі зшитого поліакриламід ПАА за аналогічною методикою, але без добавлення хітозану.

Отримані зразки ідентифікували за допомогою ІЧ-спектроскопії та дослідили їхні термічні властивості.

Методи дослідження отриманих сполук

ІЧ-спектри отриманих гідрогелів були записані на спектрометрі BrukerVector-22 в діапазоні 400–4000 cm^{-1} . Зразок гідрогелю

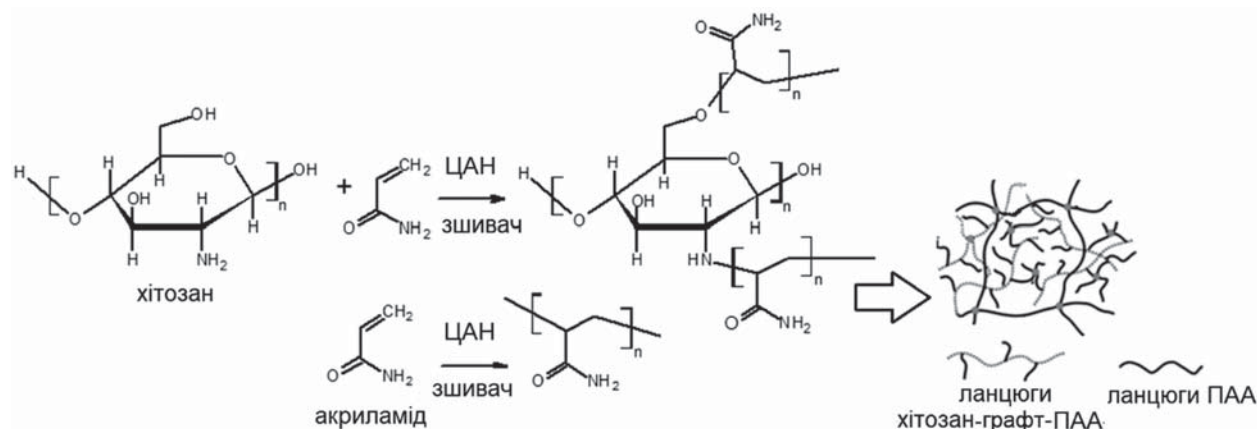


Рис. 1. Схема реакції

завтовшки 0,25 мм використовували у вигляді таблеток із КВr.

Термічні методи аналізу. Термогравіметричний та диференціальний термогравіметричний аналіз (ТГА та ДТГ) зразків зшитих полімерів проводили на термоаналітичному обладнанні Mettler TA 3000. У всіх термоаналітичних вимірюваннях застосовували атмосферний газ (тиск 1 бар, відносна вологість 40 %).

Зразки досліджували після вакуумного сушіння гідрогелів за тиску 4×10^{-7} бар і температури 60 °С із використанням концентратора Concentrator Plus. Висушування проводили до досягнення стабілізації маси зразка (протягом 90 хв). Масу зразка контролювали за допомогою мікроваг Mettler XP26. Після сушіння зразки поміщали в ексікатор, де їх додатково інкубували протягом 24 год. Середні значення втрати маси отримано для зразків кожного виду.

Криві ТГА і ДТГ висушених полімерів (4–5 мг) отримували в діапазоні температур від 30 до 500 °С за швидкості сканування 5 °С/хв із використанням 40 мкл тиглів із алюміній оксиду. Також було отримано криві для повністю гідратованих (оригінальних) зразків вагою 40–50 мг у діапазоні температур від 30 до 105 °С за швидкості сканування 1 °С/хв з використанням 150 мкл тиглів із алюміній оксиду. Дані ТГА і ДТГ обробили після віднімання базової лінії. Відповідні базові лінії отримали під час холостого сканування (з використанням порожнього тигля) за відповідних умов експерименту. Втрату ваги зразків розраховували відносно початкової маси зразка при кожному вимірюванні.

Обговорення експериментальних даних

Синтез та ідентифікація зшитих полімерів

Хімічно зшиті гідрогелі на основі поліакриламідів та хітозану отримували за допомогою радикальної полімеризації акриламідів за наявності хітозану з використанням окисно-відновної системи церій (IV) амоній нітрату як ініціатора та N,N'-метилен-біс-акриламідів як

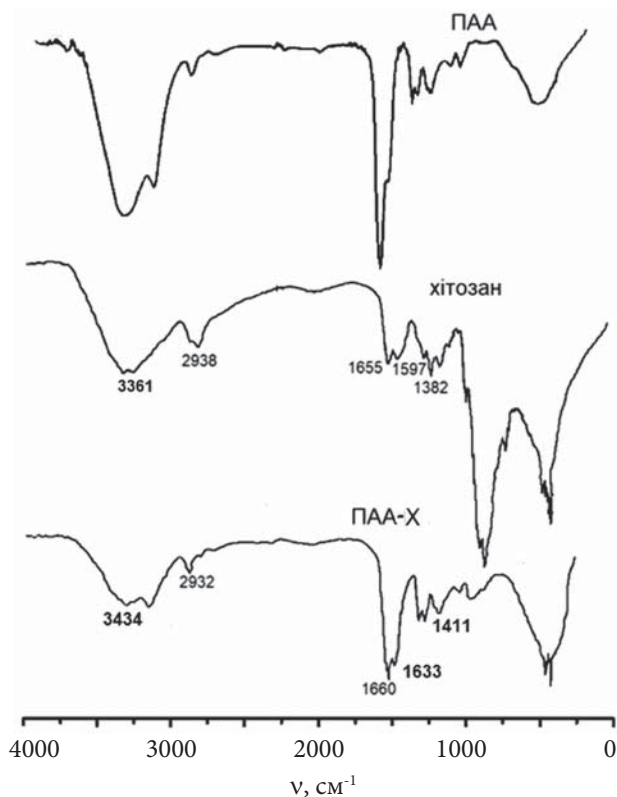


Рис. 2. ІЧ-спектри ПАА, хітозану та ПАА-Х

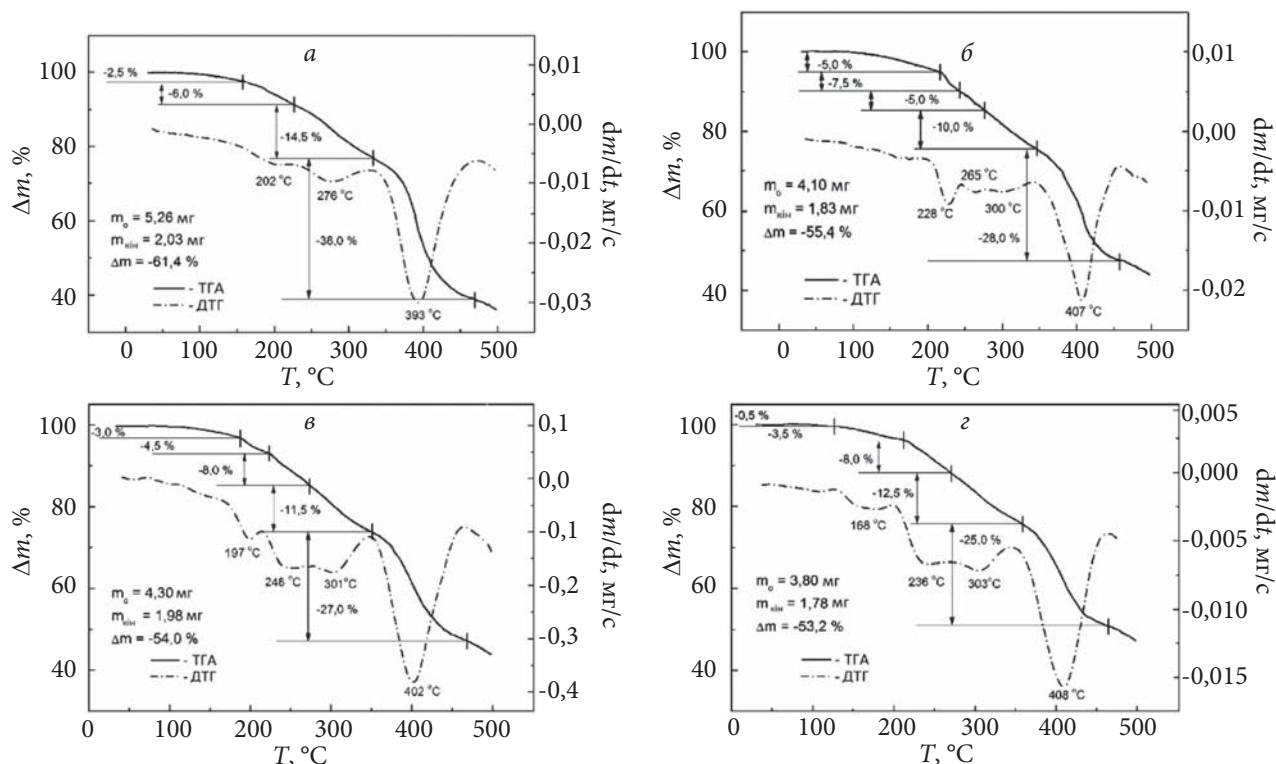


Рис. 3. Криві ТГА і ДТГ зшитих полімерів: ПАА (а); ПАА-Х-0,05 (б); ПАА-Х-0,1 (в); ПАА-Х-0,2 (г)

зшивача. В результаті полімеризації утворювалася полімерна сітка [7], до складу якої входили ланцюги поліакриламіді та хітозану. Загальна схема можливої реакції полімеризації подана на рис. 1.

Структуру отриманих зшитих полімерних сіток зразків ПАА-Х було підтверджено шляхом порівняння їхніх ІЧ-спектрів зі спектром хітозану та поліакриламіді. Як показано на

рис. 2, ІЧ-спектр хітозану має інтенсивне поглинання за 3361 см^{-1} через наявність групи ОН, смуги за 2938 і 1028 см^{-1} можуть бути наслідком валентної вібрації C-H у $=\text{CH-O-CH}_2$ та (C-O-C) відповідно [8]. У разі кополімеру хітозан-ко-поліакриламіді піки вужчі, ніж у власне хітозану. В ІЧ-спектрі кополімеру хітозан-ко-поліакриламіді наявна широка смуга поглинання за 3434 см^{-1} внаслідок

Таблиця. Дані ДТГ зшитих полімерів

Зразки	Стадія	$T_{\text{поч}} - T_{\text{кін}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	W, %	Разом, %	Сухий залишок, %
ПАА	I	30–158	128	–	2,5	23,0	38,6
	II	158–226	68	202	6,0		
	III	226–333	107	276	14,5		
	IV	333–469	136	393	38,0		
ПАА-Х-0,05	I	30–217	187	–	5,0	17,5	44,6
	II	217–243	26	228	7,5		
	III	243–277	34	265	5,0		
	IV	277–347	70	300	10,0		
	V	347–457	110	407	28,0		
ПАА-Х-0,1	I	30–188	158	–	3,0	15,5	46,0
	II	188–224	36	197	4,5		
	III	224–280	56	246	8,0		
	IV	280–351	71	301	11,5		
	V	351–469	118	402	27,0		
ПАА-Х-0,2	I	30–127	97	–	0,5	12,0	46,8
	II	127–212	85	168	3,5		
	III	212–271	59	236	8,0		
	IV	271–359	88	303	12,5		
	V	359–464	105	408	25,0		

* IV-V – стадії розкладу зразків.

коливання амідної групи поліакриламід у та ОН-групи хітозану. Пік за 2932 см^{-1} свідчить про наявність CH_2 -груп у полімерних ланцюгах і поперечних зшивках. Деформаційні та валентні коливання амідної групи спостерігаються за $1600\text{--}1660\text{ см}^{-1}$. Смуга за 1633 см^{-1} і 1411 см^{-1} з'являється при утворенні амідного зв'язку поліакриламід і відповідає коливанням C–N у прищепленому кополімері. Ці характерні смуги підтверджують можливість прищепленої кополімеризації акриламід на хітозан і утворення прищеплених кополімерів хітозан-графіт-поліакриламід та їх зшивання. Дослідження термічних властивостей зшитих полімерних сіток

На рис. 3 подано ТГА і ДТГ криві для зразків зшитого ПАА і ПАА-Х-*n* (де *n* – вміст хітозану в зразку).

Як відомо, для гідрофільних полімерів перші стадії втрати маси на ТГА-кривих до початку деструкції відповідають процесу випаровування води. Кожна термограма досліджених зразків містить указану область початкової втрати ваги та набір піків до початку розкладання. Ці зміни не мають чіткої залежності від складу зразків за значенням і температурою, тому їх можна віднести до вивільнення залишкової зв'язаної води [9, 10]. При цьому можна відмітити такі закономірності. Зокрема сума значень втрати ваги на початкових стадіях нагрівання значно зменшується від 23 % для чистого поліакриламід до 12 % для ПАА-Х-0,2 (за 5,71 %-ого вмісту хітозану). Отже за даними ДТГ для висушених зразків зшитих полімерів можна зробити висновок, що додавання хітозану до полімерної системи зменшує кількість зв'язаної води у зразках. Це узгоджується з меншою гідрофільністю хітозану порівняно з ПАА, а також може вказувати на збільшення щільності упакування полімерних прищеплених сегментів [11].

Для зразка ПАА можна спостерігати помітний пік ДТГ за $T=393\text{ }^\circ\text{C}$, що відповідає етапу масового розкладання гідропероксидних груп та всіх вільних радикалів поліакриламід (рис. 3а). Слід зазначити, що додавання хітозану підвищує термостійкість зразків зшитих полімерів ПАА-Х-*n* на $10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3б–г).

Втрата маси досліджуваних зразків ПАА-Х після закінчення видалення фізично зв'язаної води та певного плато на кривій ТГ, крім дегід-

ратації з амідванням, може бути зумовлена термоокиснювальною деструкцією [12]. Слід відмітити, що інтенсивна втрата маси зразків з ПАА починається за температури $333\text{ }^\circ\text{C}$, в той час як для зразків з хітозаном – за температурі $347\text{ }^\circ\text{C}$, і цей показник зростає зі збільшенням вмісту хітозану. При цьому частка цього піку поступово зменшується при збільшенні концентрації хітозану (таблиця): від 38 % для чистого поліакриламід до 25 % для зразка за найбільшого вмісту хітозану. Це можна пояснити поступовим зменшенням внеску реакцій термоокиснювальної деструкції ланцюгів хітозану та ПАА порівняно з реакціями дегідратації, які відбуваються за нижчих температур і можуть відповідати IV стадії термічної поведінки полімерів. Відповідно частка піку ДТГ, що відповідає розкладанню хітозану (приблизно до $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$), збільшується від 0 до 12,5 % (вимірювання ДТГ чистого хітозану проводилися окремо, дані не наводяться). Вказане стійке підвищення піку розпаду хітозану, ймовірно, відображає його більш високу термостабільність у поєднанні з поліакриламідом.

При нагріванні водночас із деструкцією полімеру можуть утворюватися окремі міжланцюгові зшивки, які приводять до підвищення термостійкості і при наступних стадіях нагрівання. Частка отриманого залишку при нагріванні до $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ зростає при збільшенні вмісту хітозану в зразках від 38,6 % для чистого ПАА до 46,8 % для полімерної сітки за 5,71 %-ого вмісту хітозану.

Отже дослідження термічних властивостей хітозанвмісних сітчастих полімерів підтверджує вплив хітозану на вміст зв'язаної води у зразках і вказує на зменшення гідрофільності гідрогелів на їх основі. Тому гідрогелі, що містять у своїй структурі хітозан як катіонний поліелектроліт, є кращими претендентами на втягування саме заряджених препаратів [7].

Висновки

Методом радикальної полімеризації було синтезовано зразки гідрогелів, які являють собою хімічно зшиті полімери, що містять ланцюги хітозану та поліакриламід, які відрізняються за кількісним складом ланок полімерів. Згідно з аналізом ІЧ-спектрів, під час полімеризації має місце прищеплення поліакриламід на

хітозан і подальше зшивання кополімеру. При дослідженні термічних властивостей зшитих полімерів встановлено, що збільшення концентрації хітозану під час синтезу зменшує кількість зв'язаної води у зразках. Показано, що зі збільшенням вмісту хітозану у зразках

ПАА-Х-п підвищується їхня термостійкість на 10–15 °С.

Отримані закономірності важливі при створенні композиційних матеріалів для гідрогелевих раневих пов'язок і покривних лікувальних засобів зовнішнього застосування.

REFERENCES

1. Hoffman A.S. Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2002, **43**: 3–12. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00239-3](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00239-3).
2. Lin H.-R., Wang Sh.-H., Chiang Ch.-Ch., Juang Y.-Ch., Yu F.-A., Tsai L. High strain-rate response of injectable PAA hydrogel. *J. Biomat. Sci.* 2015, **26(9)**: 534–544. <https://doi.org/10.1080/09205063.2015.1034598>.
3. Ladet S., David L., Domard A. Multi-membrane hydrogel. *Nature*. 2008, **452**: 76–79. <https://doi.org/10.1038/nature06619>.
4. Pires C.T.G.V.M.T., Vilela J.A.P., Airoidi C. The Effect of Chitin Alkaline Deacetylation at Different Condition on Particle Properties. *Procedia Chemistry*. 2014, **9**: 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.026>.
5. Makarand V.R., Ramesh R.B. Polyacrylamide-Chitosan Hydrogels: In Vitro Biocompatibility and Sustained Antibiotic Release Studies, *Drug Deliv.* 2000, **7(2)**: 69–75. <https://doi.org/10.1080/107175400266623>.
6. Joshi J.M., Sinha V.K. Ceric Ammonium Nitrate Induced Grafting of Polyacrylamide onto Carboxymethyl Chitosan. *Carbohydr. Polym.* 2007, **67(3)**: 427–435. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.021>.
7. O.M. Nadtoka, P.A. Virych, N.V. Kutsevol. Synthesis and properties of cross-linked hydrogels based on chitosan and polyacrylamide. *Polym. J.*, 2022, **44**, no. 3: 214–221. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.03.214>.
8. Fernandes Q.M., Melo K.R.T., Sabry D.A., Sasaki G.L., Rocha H.A.O. Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation? *Mar. Drugs*, 2015, **13(1)**: 141–158. <https://doi.org/10.3390/md13010141>.
9. Nadtoka O., Kutsevol N. Thermal analysis of cross-linked hydrogels based on PVA and D-g-PAA obtained by various methods. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2018, **661(1)**: 52–57. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1460239>.
10. Nadtoka O., Kutsevol N., Onanko A., Neimash V. Mechanical and Thermal Characteristics of Irradiation Cross-linked Hydrogels. *Springer Proceedings in Physics*, 2018, **214**: 205–214. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_12.
11. Kutsevol N.V., Zheltonozhskaia T.B., Demchenko T.B., Kunitskaia L.R., Syromiatnykov V.H. Vlyanye struktury pryvytykh sopolymenov polyakrylamyda k polyvynylovomu spyrtu na ykh ustoichyvost k termookyslytelnoi destruktssy. *Vysokomolekuliarnye soedyneniya. Seriya A*. 2004, **46(5)**: 839–848.
12. Zholobko O.Iu., Demchuk Z.I., Buk M.I., Vostres V.B., Budishevska O.H., Voronov A.C., Voronov S.A. Hidroheli na osnovi pokhidnykh suksynativ khitozanu yak absorbenty barvnykiv. *Visn. Nats. un-tu «Lviv. politekhnika»*. 2014, **787**: 366–373.

Received 11.07.2023

O. Nadтока,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Street, City Of Kyiv, Ukraine, 01601

O. Vashchenko,

Institute for Scintillation Materials, 60, ave. Nauky, Kharkiv, Ukraine, 61172

N. Kutsevol,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Street, City Of Kyiv, Ukraine, 01601

THERMAL PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLYMERS BASED ON CHITOSAN AND POLYACRYLAMIDE

The thermal properties of cross-linked polymers based on chitosan and polyacrylamide were studied. Samples of the resulting network polymers, which included chains of polyacrylamide and chitosan, were obtained as hydrogel materials by radical polymerization of acrylamide in the presence of chitosan using the redox system of cerium (IV) ammonium nitrate as an initiator and N,N'-methylene-bis-acrylamide as a crosslinker. The structure of the obtained polymers was confirmed by comparing their IR spectra with the spectra of chitosan and polyacrylamide. It was shown that in the IR spectrum of the chitosan-containing sample, the peak at 2932 cm^{-1} indicates the presence of CH_2 groups in the polymer chains and the formation of cross-links. Deformation and valence vibrations of the amide group in polyacrylamide are observed at $1600\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$, and the band at 1633 and 1411 cm^{-1} , which appears when the amide bond of polyacrylamide is formed, corresponds to C-N vibrations in the graft copolymer. These characteristic bands confirm the possibility of graft copolymerization of acrylamide on chitosan.

The influence of the mass ratio of chitosan and polyacrylamide on the thermal properties of polymer systems was investigated by the method of thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis. Atmospheric gas (1 bar, 40 % relative humidity) was used in all thermoanalytical measurements. The samples were examined after vacuum drying at 4×10^{-7} bar and $60\text{ }^\circ\text{C}$ using Concentrator Plus. TGA and DTG curves were obtained in the temperature range from 30 to $500\text{ }^\circ\text{C}$ with a scanning speed of $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ using $40\text{ }\mu\text{l}$ aluminum oxide crucibles. It was established that increasing the concentration of chitosan during synthesis reduces the amount of bound water in the obtained samples. Analysis of thermal destruction at the final stages of heating indicates that the presence of chitosan in samples of cross-linked polymers increases their heat resistance by $10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$.

The obtained regularities can be used in the creation of composite materials for hydrogel wound dressings and covering medical agents for external use.

Keywords: polyacrylamide, chitosan, cross-linked polymers, thermal analysis.