

Исследование устойчивости полимер-коллоидных дисперсий на основе золя гидроксида магния и N-поливинилпирролидона

Э. Р. Газизов, Р. А. Мустакимов*, А. А. Бабунова

Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

**Email: robmust@mail.ru*

Изучено влияние неионогенного полимера N-поливинилпирролидона (ПВП) на стабильность отрицательно и положительно заряженных мицелл золя гидроксида магния при получении полимер-коллоидных дисперсий в водных средах. Показано, что значительный вклад в образование полимер-коллоидных комплексов на основе неионогенного полимера ПВП и мицелл зольей гидроксида магния вносит специфическая адсорбция, и, возможно, гидрофобное взаимодействие. Установлено, что присутствие макромолекул ПВП в золе приводит к однозначному увеличению его устойчивости.

Ключевые слова: поливинилпирролидон, полимер-коллоидные комплексы, гидроксид магния, материалы биомедицинского назначения.

При создании материалов биомедицинского назначения (ранезаживляющих покрытий, средств направленной доставки лекарственных веществ, матриц для тканевой инженерии) часто существует необходимость использования низкотоксичных компонентов с заданными размерами частиц и регулируемой морфологией элементов структуры. Данная проблема может быть решена путем создания стабильных полимерных наноструктурированных систем за счет самосборки элементов, обусловленной межмолекулярной ассоциацией через нековалентные связи макромолекул полимера и заряженных частиц, например, частиц неорганических зольей [1].

На основании проведенных ранее исследований в области получения полимер-коллоидных дисперсий (ПКД) на базе водорастворимых полимеров и неорганических коллоидных систем установлено, что удаление дисперсной среды из данных систем является очень удобным способом создания гибридных материалов биомедицинского назначения [2, 3].

В данной работе в качестве водорастворимого полимера выбран N-поливинилпирролидон (ПВП), который обладает дезинтоксикационными, абсорбционными, является инертным по отношению к организму, не выступает в биохимические процессы и полностью выводится в неизменном виде почками [4]. Для обеспечения регулирования процессов самосборки полимера использованы заряженные частицы золя гидрок-

сида магния, которые, вследствие большой избыточной поверхностной энергии способных адсорбировать макромолекулы. Но природа комплекса макромолекул ПВП с частицами золя гидроксида магния неоднозначна, поскольку ассоциация может быть обусловлена как гидрофобным, так и электростатическим взаимодействием, а не только специфической адсорбцией макромолекул на коллоидной частице.

В качестве основы для создания материалов биомедицинского назначения выбран именно золь гидроксида магния, т.к. известно, что магний и его соединения имеют положительное влияние на живые организмы. Так, магний является биогенным макроэлементом, необходимым для нормального функционирования энергетических процессов организма и абсолютно незаменимым в работе нервной системы [5].

Таким образом, целью данной работы является изучение возможности получения стабильных наноразмерных полимер-коллоидных дисперсий ПВП-золь $Mg(OH)_2$

Экспериментальная часть

В работе использован ПВП с М.м. = 12600 (ТУ 42–0345–4368–03) производства ЗАО «Вектон» (г. Санкт-Петербург). Растворитель – дистиллированная вода.

Положительно заряженные мицеллы золя $Mg(OH)_2$ получали по стандартной методике [6] смешением 0.01 Н раствора нитрата магния и 0.01 Н раствора гидроксида аммония в объемном соотношении 1:2 с последующим перемешиванием в термостатических условиях при температуре 35 °С в течении 30 минут. Для получения полимер-коллоидных дисперсий на основе ПВП и золь $Mg(OH)_2$ к раствору ПВП различной концентрации добавляли полученный золь гидроксида магния в различном объемном соотношении компонентов.

Размер частиц золь $Mg(OH)_2$ и ПКД ПВП-золь $Mg(OH)_2$ определяли с помощью атомно-силового микроскопа Agilent 5500 в полуконтактном режиме.

УФ-спектры золь $Mg(OH)_2$ и ПКД ПВП-золь $Mg(OH)_2$ снимали на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне длин волн 193–260 нм, использовали кварцевую кювету L=1 см.

Обсуждение результатов

В данной работе проведено определение условий получения положительно и отрицательно заряженных золь магния гидроксида с размерами и числом частиц, позволяющими им быть компонентами гибридных биомедицинских материалов. Установлено, что систему, образующуюся при смешивании исходных растворов $NH_3 \cdot H_2O$ и $Mg(OH)_2$ концентрацией 0.01 моль/л при объемных соотношениях 1:2, можно считать оптимальной. В данном случае частицы обладают небольшим размером, входящим в интервал истинно-коллоидных систем, и обеспечивают максимальную при данных условиях поверхность раздела фаз (таблица 1).

Таблица 1. Размер частиц золя гидроксида магния и ПКД ПВП – золь $Mg(OH)_2$ (объемное соотношение золь: раствор ПВП 1:1)

| Система | Радиус частиц, нм |
|----------------------------|-------------------|
| золь $Mg(OH)_2$ | 57 |
| ПКД ПВП 3%+золь $Mg(OH)_2$ | 144 |
| ПКД ПВП 5%+золь $Mg(OH)_2$ | 165 |

Понятно, что чем больше поверхность раздела фаз, тем, выше биологическая активность коллоидных частиц, или лучше совместимость компонентов в гибридном полимерном нанокомпозите. С другой стороны, тем ниже агрегативная устойчивость системы, вследствие большой избыточной поверхностной энергии и небольшого заряда мицелл (из-за небольшого избытка потенциалопределяющих ионов).

Важной задачей является сохранение устойчивости зольей гидроксида магния в процессе функционирования или хранения материалов на их основе. Одним из основных способов стабилизации дисперсных систем является полимерная стабилизация, обусловленная либо повышением вязкости дисперсионной среды (диффузионный фактор), либо специфической адсорбцией макромолекул на поверхности частиц [7].

Из турбидиметрических исследований смесей водных растворов неионогенного полимера ПВП с золям гидроксида магния следует, что при смешении ПВП с мицеллами золя практически при любых соотношениях исходных компонентов происходит образование комплексов. Об этом свидетельствует увеличение значений оптической плотности, наблюдающееся при добавлении раствора ПВП к золю по сравнению с аддитивными величинами (рис. 1).

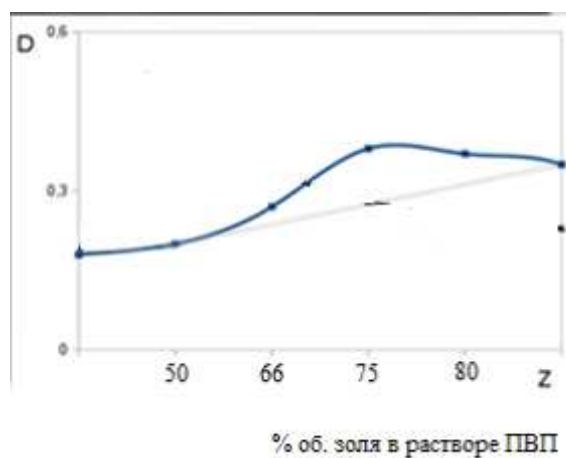


Рис. 1. Зависимость оптической плотности водных дисперсий ПВП-золь гидроксида магния от объемного соотношения компонентов смеси Z (исходная концентрация ПВП 0.1% мас., длина волны 540 нм).

Время, в течение которого полимер-коллоидная дисперсия сохраняет устойчивость, должно быть, по крайней мере, сопоставимо со временем формирования материала (2–3 суток).

Как видно из данных, представленных на рисунке 1, присутствие макромолекул полимера (ПВП) в золе приводит к однозначному увеличению его агрегативной устойчивости, о чем свидетельствует отсутствие увеличения размеров частиц в течение более длительного времени, чем в случае золя без полимерного стабилизатора, причем устойчивость ПКД возрастает с ростом концентрации полимера (ПВП). Так, система ПВП-золь гидроксида магния является устойчивой в течении 10 суток в случае концентрации ПВП 3% мас., и в течение 11 суток – в случае концентрации ПВП 3% мас.

Для установления природы комплекса макромолекул ПВП с частицами золя гидроксида магния проведено УФ-спектроскопическое исследование. Установлено, что наблюдается небольшой (4 нм) гипсохромный сдвиг полос поглощения в УФ-спектре ПКД ПВП-золь $Mg(OH)_2$ по сравнению с УФ-спектром золя $Mg(OH)_2$, что свидетельствует о наличии взаимодействия между полимером и неорганическими частицами золя. Данный факт можно объяснить электронодонорными свойствами ПВП и способностью атома азота пирролидонового цикла ПВП за счет неподеленной пары электронов, имеющейся на внешнем энергетическом уровне, вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с атомами магния на поверхности частиц золя.

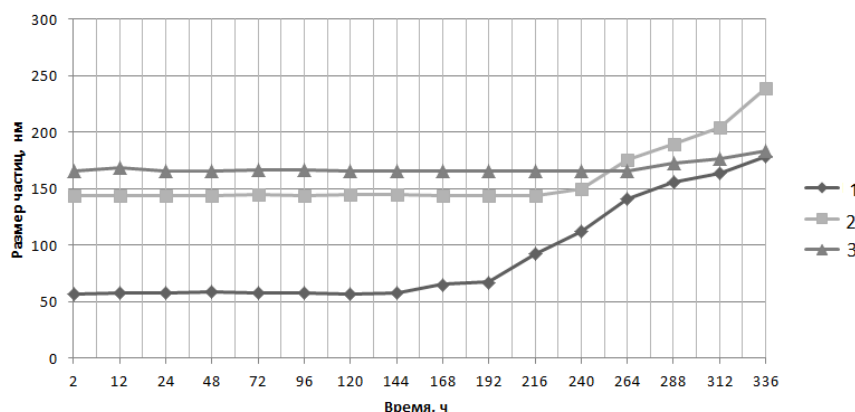


Рис. 2. Зависимость радиуса частиц золя гидроксида магния от времени в отсутствии и в присутствии ПВП; 1 – золь гидроксида магния, 2 – золь гидроксида магния в присутствии 3% ПВП, 3 – золь гидроксида магния в присутствии 5% ПВП.

Таким образом, определено, что значительный вклад в образование ПКД на основе неионогенного полимера ПВП и мицелл золь гидроксида магния вносит специфическая адсорбция, и, возможно, гидрофобное взаимодействие, а также слабое электростатическое или донорно-акцепторное взаимодействие полимера с мицеллами $Mg(OH)_2$.

Выводы

- 1) Методом турбидиметрии и с помощью УФ-спектроскопии определено, что значительный вклад в образование ПКД на основе неионогенного полимера ПВП и мицелл золь гидроксид магния вносит специфическая адсорбция, и, возможно, гидрофобное взаимодействие, а также слабое электростатическое или донорно-акцепторное взаимодействие полимера с мицеллами $Mg(OH)_2$ -1.
- 2) Установлено, что присутствие макромолекул ПВП в золе приводит к однозначному увеличению его устойчивости, причем устойчивость ПКД возрастает с ростом концентрации полимера.

Литература

1. Базунова М. В., Валиев Д. Р., Чернова В. В., Кулиш Е. И. // Высокомолекулярные соединения. 2015. №6. С. 475–480.
2. Хабибуллин М. И., Базунова М. В., Базунов А. А. // Исследование устойчивости полимер-коллоидных дисперсий на основе золя иодида серебра и неионогенных водорастворимых полимеров// Вестник технологического университета. 2016. т. 19, №15, с 30–33
3. Шамратова В. Г., Шарафутдинова Л. А., Хисматуллина З. Р., Базунова М. В., Кулиш Е. И., Валиев Д. Р. // Биомедицина. 2015. №3. с. 69–77.
4. Бебуришвили А. Г., Запороцкова И. В. и др. //Вестник ВолгГМУ. 2014. Выпуск 2(50). С.124.
5. Эйдензон М. А., Тихонов В. Н. Магний и его соединения, М.: Химия, 1969. С. 112
6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. М.: Химия, 1986. 216 с.
7. Д. Неппер. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами./ Под. Ред. Ю. С. Липатова. М.: Мир. 1986. 487 с.

Статья рекомендована к печати кафедрой высокомолекулярных соединений и общей химической технологии БашГУ (докт. хим. наук, проф. Е. И. Кулиш)

Investigation of the stability of polymer-colloidal dispersions based on magnesium hydroxide sol and N-polyvinylpyrrolidone

E. R. Gazizov, R. A. Mustakimov*, A. A. Bazunova

Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450074 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

**Email: robmust@mail.ru*

It has been studied the effect of non-ionic polymer N-polyvinylpyrrolidone (PVP) on the stability of negatively and positively charged micelles magnesium hydroxide sol in the preparation of polymer-colloidal dispersions in aqueous media. Shown, that significant contribution to the formation of polymer-colloid complexes on the basis of a non-ionic polymer micelles and PVP sols of magnesium hydroxide makes specific adsorption, and possibly hydrophobic interactions. It has been established that the presence of PVP macromolecules in sol leads to the unequivocal increase its stability.

Keywords: polyvinylpyrrolidone, a polymer-colloid complexes, biomedical materials.