

*mgr Aneta LUKASZEK, SGSP,
Katedra Nauk Ścisłych, Zakład Fizyki i Chemii
dr Marcin KARBARZ, UW,
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Pracownia Teorii i Zastosowań Elektrood
prof. dr hab. Zbigniew STOJEK, UW,
Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Pracownia Teorii i Zastosowań Elektrood*

PRZEJŚCIA FAZOWE ŚRODOWISKOWO PODATNYCH ŻELI POLIMEROWYCH. CZĘŚĆ II: WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI ŻELI POLIMEROWYCH

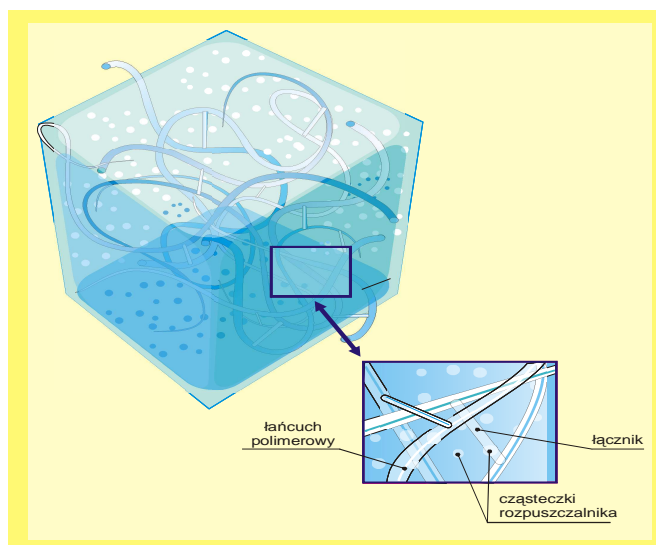
Żele polimerowe można zdefiniować jako jedną makrocząsteczkę w postaci sieci polimerowej wypełnioną rozpuszczalnikiem. Zawartość wody w hydrożelach jest zazwyczaj wyższa niż 95%, niemniej jednak materiały te mają właściwości charakterystyczne dla cieczy i ciał stałych. Dzięki swojej specyficznej budowie i wrażliwości na czynniki środowiskowe żele znalazły wiele zastosowań w różnych dziedzinach. W poniższym artykule przedstawiono niektóre z tych zastosowań.

The polymeric hydrogels are cross-linked polymer networks, which are filled with water. The content of the liquid in hydrogels is usually higher than 95%, nevertheless, these materials have properties of liquids and solids. The unique structure and environmental sensitivity make these gels useful in various applications. The main applications are presented in this article.

1. Wstęp i krótka charakterystyka żeli

Żele polimerowe można zdefiniować jako jedną makromolekułę w postaci trójwymiarowej sieci wypełnioną rozpuszczalnikiem (rys. 1). Sieć ta powoduje unieruchamianie rozpuszczalnika oraz nadaje żelowi specyficzne właściwości.

Materiały te posiadają jednocześnie cechy charakterystyczne dla ciał stałych i cieczy.



Rys. 1. Struktura żelu polimerowego o nieregularnej budowie sieci przestrzennej [1]

Dzięki takim właściwościom, jak:

- unieruchamianie roztworów przez żele,
- pochłanianie nadmiaru wody (wilgoci),
- posiadanie trójwymiarowej specyficznej sieci nadającej odpowiednie właściwości mechaniczne,
- wytrzymałość mechaniczna,
- odporność termiczna i chemiczna,
- elastyczność,
- duża pojemność sorpcyjna,
- nietoksyczność i
- sorpcja jonów metali ciężkich a także związków organicznych

żele znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. W życiu codziennym i w środowisku także. Stosuje się je w farmacji, kosmetyce, elektronice, medycynie, rolnictwie, ogrodnictwie, leśnictwie, budownictwie, przemyśle chemicznym.

Poza wspomnianymi właściwościami żele polimerowe mają jeszcze jedną ciekawą właściwość: ulegają zjawisku objętościowego przejścia fazowego. Zjawisko to polega na przemianie żelu z fazy napęczniałej w skurczoną lub odwrotnie¹⁶. Przejście żelu z jednej fazy w drugą wywołane jest działaniem różnych czynników środowiskowych, takich jak: temperatura, pH, moc jonowa, ciśnienie, skład roztworu, impulsy elektryczne i magnetyczne oraz promieniowanie elektromagne-

¹⁶ Patrz artykuł autorów zamieszczony w „Zeszytach Naukowych SGSP” 2009, nr 38.

tyczne. Objętościowe przejścia fazowe żeli polimerowych dają możliwość szerokiego zastosowania tych materiałów. Wiele zespołów badawczych, które zajmują się tą tematyką skupia głównie swoją uwagę na: systemach dostarczających leki, sztucznych mięśniach, immobilizacji biokatalizatorów, powierzchniach termoczułych i zaworach chemicznych. Organizmy żywe wykorzystują także zjawisko przejść fazowych w celu regulacji swojej gospodarki wodnej oraz obrony przed drapieżnikami.

2. Wykorzystanie właściwości żeli przez człowieka i w naturze

2.1. Biomedyczne zastosowanie hydrożeli

Żele polimerowe mają szerokie zastosowanie w medycynie, farmacji i inżynierii tkankowej. Ze względu na swoje własności absorpcyjne znalazły też zastosowanie przy produkcji opatrunków hydrożelowych, soczewek kontaktowych, nośników leków, substancji farmakologicznych, sztucznych mięśni oraz narządów hybrydowych.

• **Opatrunki hydrożelowe** to kompozycja polimerów naturalnych, takich jak agar, żelatyna, pektyna z polimerami syntetycznymi, tj. poliwinylpirolidonem i poliglikolem etylenowym, które umieszcza się w handlowych opakowaniach i poddaje sterylizacji za pomocą promieniowania jonizującego [2]. Promieniowanie to powoduje powstawanie reaktywnych makrorodników, które tworzą trwałą sieć przestrzenną, jak również niszczą wszelkie mikroorganizmy. Opatrunki hydrożelowe zostały opracowane pod kątem leczenia ran pooparzeniowych, ale stosowane są również do leczenia odleżyn, owrzodzeń oraz trudno gojących się ran. Opatrunki te znacznie różnią się od tradycyjnych, z gazy, ponieważ [3]:

- 1) pozwalają na utrzymanie odpowiedniego środowiska gojenia, tj. optymalnej wilgotności, stałej temperatury, prawidłowej wymiany gazowej (przepuszczają tlen, parę wodną i białka);
- 2) wykazują właściwości chłodzące;
- 3) posiadają hydrofilowe receptory absorbujące duże ilości wydzielin i toksyn bakteryjnych, nie pozwalają na zaleganie wysięku na powierzchni rany;
- 4) ułatwiają oczyszczenie rany z tkanek martwiczych;
- 5) pełnią funkcję ochronną przed zabrudzeniem, podrażnieniem, wtórnym zakażeniem;
- 6) nie przywierają do rany, przez co wymiana opatrunku jest bezbolesna i bezurazowa;
- 7) umożliwiają obserwację procesu leczenia bez konieczności zdejmowania opatrunku.

- **Narządy hybrydowe**

Obecnie trwają badania nad otrzymywaniem hybrydowych organów wewnętrznych, które mogłyby zastąpić uszkodzone narządy, takie jak: trzustka, czy wątroba. Prototyp hybrydowej trzustki skonstruowany jest z żywych komórek zwierzęcych oraz otaczającej ją membrany hydrożelowej. Membrana zbudowana jest z poli(alkoholu winylowego) i wykazuje biokompatybilność z otaczającym ją środowiskiem. Ponadto nie ulega otorbieniu przez tkanki i jest przepuszczalna dla tlenu, glukozy i insuliny. Z matryc hydrożelowych opartych na bazie pochodnych celulozy oraz akrylanów konstruuje się prototypy sztucznych nerek, strun głosowych oraz ścięgien [4, 5, 6]. Istnieje możliwość utworzenia żelu wielowarstwowego, w którym warstwy napęczniałe i skurczone układają się na przemian. Taki materiał umożliwi hodowanie komórek w warstwach, gdzie żel jest napęczniały, dzięki czemu tworzą się wielowarstwowe tkanki, takie jak w skórze i żyłach. Otrzymany układ może być bezpośrednio stosowany jako implant [7].

- **Soczewki kontaktowe**

Już w 1960 r. otrzymano usieciowany hydrofilowy hydrożel z 2-hydroksyetylometakrylanu, który po dzień dzisiejszy jest stosowany do produkcji soczewek kontaktowych. Wykazuje on właściwości hydrofilowe pozwalające na to, by tlen mógł docierać bez przeszkód przez fazę wodną hydrożelu do gałki ocznej. Materiał ten w stanie suchym posiada właściwości twardego szkła organicznego, a po uwodnieniu staje się miękki i elastyczny, dopasowujący się do kształtu oka [8, 9]. W interesujący sposób hydrożele zostały użyte w mikrosoczewkach o ogniskowej zmieniającej się pod wpływem zmiany temperatury (lub też pH). W układzie takim soczewkę stanowi granica międzyfazowa woda-olej, natomiast z hydrożelu wykonana jest obręcz wokół soczewki spełniająca funkcję analogiczną do mięśnia rzęskowego w oku. Na skutek bodźca (zmiany temperatury) hydrożel pęcznieje lub kurczy się, zmieniając napięcie powierzchniowe woda-olej i tym samym zmianie ulega ogniskowa soczewki [10].

- **Systemy dostarczające leki**

Obecnie wiele uwagi poświęca się zagadnieniom związanym z konstrukcją coraz to bardziej wyspecjalizowanych systemów dostarczających leki. Ze względu na zmiany objętości żeli pod wpływem niewielkich zmian parametrów otoczenia istnieje możliwość zastosowania zmian objętości żeli do uwalniania substancji leczniczych. Pierwsza możliwość bazuje na wykorzystaniu różnicy w wartości współczynnika dyfuzji molekuł w strukturze żelu napęczniałego oraz skurczonego. Inny sposób opiera się na gwałtownym kurczeniu się hydrożelu, w trakcie którego woda wydostaje się na zewnątrz wraz z rozpuszczonymi w niej substancjami aktywnymi.

Istnieje także możliwość wprowadzenia do organizmu leku uwięzionego w żelu znajdującym się w fazie skurczonej, który pod wpływem odpowiedniego bodźca, np. temperatury lub pH pęcznieje i uwalnia powoli substancję aktywną. Do tego typu zastosowań najbardziej odpowiednie wydają się być żele pH- i termoczułe, gdyż parametry te w sposób naturalny ulegają zmianie w organizmie ludzkim.

Istnieje również możliwość wykorzystania różnicy temperatur pomiędzy organizmem a otoczeniem lub wzrostu temperatury w stanach gorączkowych do wywołania przejścia fazowego i uwalniania substancji aktywnej (np. przeciwgorączkowej). Natomiast w przypadku pH-czułych żeli można wykorzystać zmiany pH w układzie pokarmowym [11]. Przykładem żelu wrażliwego na zmianę pH jest uwalniany z matrycy hydrożelowej polimer zsyntetyzowany z udziałem N-winylopirolidonu kwasu akrylowego i poli(glikolu etylenowego). Żel ten pęcznieje powoli w kwaśnym środowisku soku żołądkowego, co pozwala na przedłużenie czasu przebywania leku w żołądku [12].

- **Sztuczne mięśnie**

W literaturze można znaleźć omówienie zagadnień dotyczących zamiany energii chemicznej w mechaniczną przez organizmy żywe. Pierwszą narzucającą się możliwością jest konstrukcja sztucznych mięśni. Shiga [13] skonstruował sztuczną rękę składającą się z czterech palców żelowych kontrolowanych sygnałami elektrycznymi. Układ taki był w stanie wyjąć przepiórce jajko z roztworu węglanu sodu bez uszkodzenia. Innym przykładem jest konstrukcja sztucznej ryby, której ogon był zrobiony z żelu czułego na zmiany pola elektrycznego. Dzięki zastosowaniu sinusoidalnego pola elektrycznego ryba płynęła z prędkością 2 cm/s [13]. Przedstawione przykłady dotyczą materiałów pracujących w roztworach wodnych. Stosując hybrydowy żel, wewnątrz którego znajdowały się platynowe druty pełniące rolę elektrod, skonstruowano urządzenie składające się z dwóch palców, które pod wpływem bodźca elektrycznego były w stanie chwytać papierowe kartki [14].

2.2. Zastosowanie żeli w przemyśle

Przemysł kosmetyczny

W przemyśle kosmetycznym w głównej mierze wykorzystywana jest duża pojemność absorpcyjna żeli. Własność ta została wykorzystana w produkcji środków higieny osobistej. Materiał superchłonny ma zwykle postać proszku, ziarenek albo granulek i jest nim polimer z anionowymi grupami funkcyjnymi, takimi jak: grupy karboksylowe, sulfonianowe, siarczanowe i fosforanowe. Może on być sieciowany kowalencyjnie lub za pomocą wiązań jonowych [15].

Przemysł rolniczy, ogrodniczy i leśnictwo

Hydrożele jako składniki podłoży ogrodniczych, rolniczych i leśnych oddziałują na fizyczne i chemiczne właściwości gleb. Ze względu na olbrzymią chłonność wody zwiększają one pojemność wodną gleby, jednocześnie przeciwdziałając jej utracie przez przesiąkanie i parowanie. Podczas nawodnień lub opadu deszczu wiążą one wodę w glebie, zapobiegając jej przesiąkaniu w głębsze warstwy, na skutek czego zapewniają stały dostęp wody roślinom. Hydrożele w wyniku oddawania wody roślinom kurczą się, powodując powstawanie pustek w glebie. Poprzez wielokrotne powiększanie i zmniejszanie swojej objętości poprawiają one strukturę gleby: spulchniają ją i napowietrzają [16].

Ochrona środowiska

Bardzo istotny z punktu widzenia ochrony środowiska jest fakt, że hydrożele przyczyniają się do ochrony wód gruntowych i środowiska poprzez wykorzystanie swoich zdolności absorpcyjnych. Pochłaniają one nie tylko wodę, ale również związki nawozowe, np. rozpuszczone fosforany, związki azotowe, jony potasu, wapnia, magnezu, a także związki organiczne i jony metali ciężkich, w wyniku czego ograniczają odprowadzanie ich do cieków wodnych [18].

Ze względu na duże właściwości sorpcyjne żeli polimerowych (1 g suchego polimeru może pochłonąć nawet 1000 g wody) materiały te mogą być stosowane w celu zabezpieczeń przed powodzią. W chwili obecnej w sytuacji zagrożenia powodziowego wały przeciwpowodziowe są budowane z worków z piaskiem. Do budowy takich zabezpieczeń potrzebna jest duża ilość tego materiału, a ponadto niezbędna jest praca wielu ludzi. Worki z suchym polimerem są dużo lżejsze, a po użyciu można je łatwo zregenerować poprzez wysuszenie lub poddanie objętościowemu przejściu fazowemu. Niewątpliwie materiał żelowy jest droższy od piasku, jednak jak już wspomniano, można go łatwo regenerować, a koszty transportu są dużo mniejsze.

Nauka i przemysł

Jak już wspomniano, żele polimerowe mają wiele cech, które powodują że materiały te znajdują szerokie zastosowanie. Jednak przejście fazowe, jakiemu one ulegają to cecha, która jest obecnie najintensywniej badana pod kątem aplikacji. Wiele zespołów badawczych, które zajmują się tą tematyką, skupia głównie swoją uwagę na zagadnieniach związanych z mobilizacją biokatalizatorów, z zaworami chemicznymi i powierzchniami termoczulymi.

Immobilizacja biokatalizatorów

Przy konstrukcji czujników wykorzystuje się unieruchamianie biokatalizatorów w matrycach żelowych. Biokatalizatory znajdujące się w napęczniałym żelu mają swobodny dostęp do substratów, a ich aktywność katalityczna jest największa, co sprzyja szybkiemu przebiegowi reakcji. Pojawienie się czynnika wywołują-

cego przejście fazowe (np. zmiana pH) powoduje kurczenie się sieci polimerowej, co powoduje spowolnienie lub przerwanie reakcji enzymatycznej oraz prowadzi do oczyszczenia matrycy z produktów i substratów prowadzonej reakcji katalitycznej. Gdy warunki początkowe zostaną odtworzone, następuje pęcznienie sieci i rozpoczęcie nowego cyklu katalitycznego. W tego typu układach stosowane są najczęściej pH- i termoczułe żele [17].

Powierzchnie termoczułe

Przy różnego rodzaju technikach rozdziału wykorzystuje się modyfikację powierzchni termoczułymi polimerami. Wprowadzając termoczułe materiały do porów membran, można w prosty sposób kontrolować ich przepuszczalność. Gdy temperatura przekracza pewną wartość krytyczną, powierzchnia ulega modyfikacji i zmienia charakter, np. z hydrofilowego na hydrofobowy. Zjawisko to wykorzystuje się w technice wysoko sprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) do rozdziału steroidów i leków. Innym przykładem wykorzystania termoczułych powierzchni jest nałożenie odpowiedniego nadruku przez napylenie złota na powierzchnię żelu skurczonego. W momencie pęcznienia żelu nadruk stawałby się niewidoczny. Po skurczeniu się żelu pod wpływem czynnika środowiskowego nadruk znowu by się uwidaczniał. Przewiduje się stosowanie tego zjawiska w wyświetlaczach, sensorach oraz w układach drukowanych [18].

Zawory chemiczne

Przepuszczalność układów zbudowanych z żeli polimerowych zależy od ich stopnia napęcznienia, który ma bezpośredni wpływ na wielkość mikroporów utworzonych przez sieć polimerową. Szczególnie interesujący jest układ składający się z warstw żeli, w którym mogłyby one być poddawane kurczeniu, a w wyniku tego powstawałyby makropory. Zjawisko to jest wykorzystywane do budowy zaworów chemicznych. Najczęściej wykorzystuje się pH- oraz termoczułe hydrożele do konstrukcji zaworów chemicznych [19].

3. Wykorzystanie właściwości żeli przez organizmy żywe

Organizmy żywe, takie jak: ślimaki, śluzica, dżdżownica, również nauczyły się czerpać korzyści z objętościowych przejść fazowych żeli.

Ślimak zawiera w swoim organizmie śluz w postaci gęstych małych kulek. W momencie wydalania ich z organizmu są one w stanie powiększyć swoją objętość nawet ponad 1000-krotnie, absorbując wodę z otoczenia. Dzięki temu mięczak ten jest w stanie zatrzymać wodę w organizmie i jednocześnie utrzymać wilgotne otoczenie, które jest mu niezbędne do przeżycia. Okazuje się, że ten gęsty śluz to żel występujący w postaci skurczonej. Żel ten jest czuły na stężenie jonów wapniowych. Ślimak utrzymuje wysokie stężenie jonów wapnia w organizmie i dzięki temu żel jest skurczony. Natomiast po wydaleniu go z organizmu i wprowadzeniu

do środowiska nie zawierającego jonów wapnia, żel pęcznieje. Jest to przykład wykorzystania przejścia fazowego żeli do regulowania gospodarki wodnej przez organizmy żywe [20]. Innym ciekawym przykładem wykorzystania przejścia fazowego żeli w celu obrony przed drapieżnikiem jest śluzica, długa, podobna do węgorza ryba zamieszkująca morza i oceany. W chwili niebezpieczeństwa zwierzę to wyrzuca z odpowiednich gruczołów na powierzchnię swojego ciała około 5 g granulek. Ryba ta jest w stanie w ciągu ułamka sekundy zżelować 8 litrów wody morskiej. Taka objętość śluzu nie pozwala napastnikowi na pożarcie śluzicy [21].

Każdy żywy organizm korzysta z właściwości żeli, gdyż stanowią one miejsce reakcji biochemicznych, dzięki którym możliwe jest istnienie życia.

4. Podsumowanie

Dzięki swoim właściwościom żele polimerowe znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu i w życiu codziennym. Wiele zespołów badawczych stawia sobie za zadanie otrzymywanie nowych materiałów żelowych, które znalazłyby szersze/inne zastosowania. Dąży się również do syntezy nowych żeli o ściśle określonych właściwościach. Materiały te powinny wykazywać dużą pojemność sorpcyjną w stosunku do roztworów wodnych, a także w stosunku do określonych indywiduów chemicznych. Poszukuje się żeli ulegających zjawisku przejścia fazowego w ściśle określonych warunkach oraz czułych na inne/nowe czynniki środowiskowe.

PIŚMIENNICTWO

1. Łukaszek, M. Karbarz, Z. Stojek: „Zeszyt Naukowy SGSP” 2009, nr 38.
2. B. Tyliczszak, K. Pielichowski: Charakterystyka matryc hydrożelowych – zastosowania biomedyczne superabsorbentów polimerowych. „Czasopismo Techniczne. Chemia” 2007, z. 1–Ch, s. 159–167.
3. L. Petkow, A. Górkiewicz-Petkow: Nowoczesne opatrunki w leczeniu przewlekłych ran i owrzodzeń podudzi ze szczególnym uwzględnieniem opatrunków hydrokoloidowych. „Przegląd Flebologiczny” 2002, nr 10, s. 101–105.
4. P. Zdebiak, M. el. Fray: Perspektywy zastosowań hydrożeli polimerowych i elastomerów termoplastycznych jako materiałów chrzęstnopodobnych. „Inżynieria Biomateriałów” 2006, R. 9, nr 54–55, s. 27–35.
5. M. Kozicki, P. Kujawa, J. M.: Rosiak: Pulse radiolysis study of diacrylate macromonomer in aqueous solution. „Radiat. Phys. Chem.” 2002 vol. 65, s. 169.
6. P. Ulański, S. Kadłubowski, J. M.: Rosiak: Synthesis of poly(acrylic acid) nanogels by preparative pulse radiolysis. „Radiation Physics and Chemistry” 2002, vol. 63, s. 533–537.
7. S. Ladet, L. David, A. Domard: Multi-membrane hydrogels. „Nature” 2008, vol. 452, s. 76.

8. J. Bereś, M. Kaledkowska: Superabsorbenty. „Chemik. Nauka-Technika-Rynek” 1992, 45, nr 3, s. 59.
9. M. el Fray: Multiblokowe elastomery termoplastyczne i żele polimerowe reagujące na bodźce zewnętrzne. „Elastomery” 2005, nr 4, s. 10.
10. L. Dong, A. K. Agarwal, D. J. Beebe, H. Jiang: Smart liquid microlenses. “Nature” 2006, vol. 442, s. 551–554.
11. M. Karbarz: Hydrożele podlegające przejściom fazowym związanym z dużą zmianą objętości. Aspekty elektroanalityczne i fizykochemiczne. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa 2007.
12. I. Stachurek, K. Pielichowski: Ethylene oxide-containing (co)polymers in controlled drug delivery. „Arch. Mater. Sci.” 2005, 26(4), s. 303–327.
13. T. Shiga: Neutron Spin Echo Spectroscopy: Viscoelasticity, Rheology, Springer - Verlag, 1997.
14. T. Shiga, Y. Hirose, A. Okada, T. Kurachi: Electrically Driven Polymer Gel Finger Working in the Air. „J. Intel. Mater. Sys. Struct.” 1993, vol. 4, nr 4, s. 553–557.
15. Struktura chłonna w wyrobie chłonnym i wyrób chłonny. Opis patentowy; PL 192 122 B1.
16. C. Bartnik: Wpływ hydrożelu na przeżywalność siewek i sadzonek sosny pospolitej w warunkach suszy. „Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej” 2008, nr 2 (18), s. 329–338.
17. E. Kokufuta, Y.-Q. Zhang, T. Tanaka: Saccharide-sensitive Phase Transition of a Lectin-loaded Gel, “Nature” 1991, vol. 351[6324], s. 302–304.
18. H. Kanazawa, K. Yamamoto, Y. Matsushima: Temperature-Responsive Chromatography Using Poly(N-isopropylacrylamide)-Modified Silica. “Anal. Chem.” 1996, 68 (1), s. 100–105.
19. D. J. Beebe, J. S Moore, J. M. Bauer: „Nature”, 1996, 68, 100.
20. P. Vendurgo: „Biophys. J”. 1986, vol. 49, s. 231.
21. P. Pierański: „Wiedza i Życie” 2002, nr 4, s. 20.

S U M M A R Y

Aneta ŁUKASZEK,
Marcin KARBARZ,
Zbigniew STOJEK

THE PHASE TRANSITIONS OF ENVIRONMENTAL FLEXIBLE POLYMERIC HYDROGELS. PART 2: THE APPLICATION OF POLYMERIC HYDROGELS PROPERTIES

Thanks to their properties the polymeric hydrogels are very useful in both, various industrial branches as well as in every day life. Many research teams aim at finding new hydrogels which will have bigger and other applications. They also aim at the

synthesis of new hydrogels with strictly defined properties. Those materials should show big sorbing capacity comparing to water solutions and to specified chemical substances. Hydrogels, which undergo phase transition in specified environmental and which are sensitive to other and new environmental factors, have been searched.