

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Metody badań hydrożeli samoprzylepnych

URSZULA GŁUCH, ZBIGNIEW CZECH

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

STRESZCZENIE

Hydrożele samoprzylepne to materiały polimerowe o trójwymiarowej strukturze przestrzennej łączące w sobie typową cechę hydrożeli, jaką jest zdolność do absorpcji płynów, z właściwościami klejów samoprzylepnych, takimi jak tack (lepność, kleistość) i adhezja do różnych powierzchni. W celu określenia zdolności absorpcyjnych hydrożelu dokonuje się pomiaru jego stopnia pęcznienia. Właściwości adhezyjne hydrożeli samoprzylepnych mierzy się zgodnie z dostępnymi normami AFERA, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej.

Methods of testing of self-adhesive hydrogels

ABSTRACT

Self-adhesive hydrogels are polymeric materials with three-dimensional structure, incorporating typical feature for hydrogels i.e. absorbing capacity with pressure-sensitive adhesives' properties such as tack and adhesion to different surfaces. In order to determine hydrogel's absorbing capacity the degree of swelling is measured. Adhesive properties of self-adhesive hydrogels are measured according to standards AFERA, using testing machine.

1. WPROWADZENIE

Hydrożele samoprzylepne to zdolne do absorbowania płynów i wykazujące adhezję do różnego rodzaju powierzchni materiały polimerowe o trójwymiarowej strukturze przestrzennej utworzonej z poddanych sieciowaniu polimerów zawierających grupy hydrofilowe. Hydrożele samoprzylepne wykazujące adhezję do ludzkiej skóry, znajdują zastosowanie głównie w produkcji samoprzylepnych materiałów opatrunkowych, stosowanych w leczeniu trudno gojących się ran, takich jak: odleżyny, oparzenia, owrzodzenia. Ranom takim często towarzyszy wysięk zawierający martwe komórki i bakterie, które mogą być przyczyną zakażenia. Właściwości absorpcyjne hydrożeli samoprzylepnych umożliwiają odprowadzanie z rany wysięku, oczyszczając ją w ten sposób, jednocześnie zapewniając ranie wilgotne środowisko, które sprzyja procesowi gojenia się rany. Do produkcji opatrunków hydrożelowych stosuje się obecnie głównie kwas alginowy, chitozan, karboksymetylowaną chitynę, celulozę, żelatynę, pektynę (polimery naturalne) oraz poli(glikol etylenowy), poli(alkohol winylowy), poli(octan winylu), poli(kwas mlekowy), poliakryloamid [1].

2. METODY BADAŃ HYDROŻELI SAMOPRZYLEPNYCH

Hydrożele samoprzylepne łączą w sobie typową dla hydrożeli zdolność do absorbowania płynów z właściwością charakterystyczną dla klejów samoprzylepnych, jaką jest adhezja do różnego rodzaju powierzchni (stal, skóra, szkło, tworzywa sztuczne). Z tego względu, do pełnej charakterystyki otrzymanych hydrożeli samoprzylepnych, konieczne jest przeprowadzenie pomiarów obejmujących metody badawcze dotyczące zarówno klejów samoprzylepnych (adhezja, tack, kohezja), jak i hydrożeli (absorpcja wody, przepuszczalność tlenu).

2.1. Adhezja do skóry

Ogólnie pojęciem „adhezja” określa się siły międzycząsteczkowe występujące między kontaktującymi się powierzchniami płynów lub ciał stałych, znajdujących się w odrębnych fazach [2]. Adhezja w chemii klejów określana jest jako siła wymagana do usunięcia z panelu testowego warstwy filmu klejowego powleczonego na nośniku, pod odpowiednim kątem i z ustaloną szybkością. Metodę pomiarową opisuje norma AFERA 4001 [3]. W przypadku opracowywania hydrożeli samoprzylepnych o potencjalnym zastosowaniu jako opatrunki medyczne, celem przeprowadzanego badania jest określenie adhezji do

skóry. W celu dokonania pomiaru, próbkę hydrożelu samoprzylepnego o szerokości ok. 2,5 cm i długości ok. 12,7 cm nanosi się na czystą powierzchnię skóry tak, by powstało mocne połączenie. Przy użyciu maszyny wytrzymałościowej próbka usuwana jest w taki sposób, by kąt pod jakim następuje odrywanie się warstwy klejowej wynosił 180° . Wykonuje się trzy powtórzenia z użyciem identycznie przygotowanych próbek, a wynik określający adhezję hydrożelu samoprzylepnego do skóry stanowi średnią arytmetyczną z tych trzech dokonanych pomiarów.

2.2. Tack do skóry

Określenie „tack” nie posiada odpowiednika w języku polskim, ale często jest zastępowane takimi wyrażeniami jak kleistość czy lepność. Tack jest określany jako graniczna wartość adhezji warstwy kleju, która nie zawiera rozpuszczalnika. Wielkość tę wyznacza się na drodze krótkiego, beznaciskowego kontaktu warstwy kleju ze sklejaną powierzchnią [4]. Znormalizowane metody badania wartości tack są powszechnie wykorzystywane w celu porównywania klejów samoprzylepnych [5]. Dane pomiarowe nie stanowią wartości absolutnej, ale mogą służyć porównaniu różnych produktów. Pomiar tack do skóry obejmuje dwa etapy: tworzenie połączenia pomiędzy samoprzylepną warstwą hydrożelu a skórą i rozdzielanie utworzonego połączenia. Metoda pomiaru tack do skóry, zgodna z normą AFERA 4015 jest stosunkowo prosta, a pomiar może być wykonany przy użyciu zwykłej maszyny przeznaczonej do prób rozciągania [6]. Próbkę hydrożelu samoprzylepnego na nośniku, o szerokości ok. 2,5 cm i długości ok. 17,5 cm formuje się w pętlę i mocuje w uchwycie maszyny wytrzymałościowej, a następnie pionowo opuszcza się na czystą powierzchnię skóry, tak aby utworzone połączenie miało długość ok. 10 cm. Aby utworzyć połączenie między samoprzylepną warstwą hydrożelu, a skórą nie stosuje się żadnego zewnętrznego nacisku.

2.3. Kohezja

Kohezja jest typem oddziaływań międzycząsteczkowych, dzięki którym cząsteczki danej substancji utrzymywane są w bezpośredniej bliskości. Pojęcie to używane jest między innymi do określania wewnętrznej spójności błon klejowych [2]. Pomiar kohezji wykonuje się zgodnie z normą AFERA 4012. Próbkę hydrożelu samoprzylepnego o szerokości ok. 2,5 cm i długości ok. 17,5 cm nakleja się na płytkę stalową w taki sposób, aby powierzchnia kontaktu warstwy klejowej z podłożem stanowiła kwadrat o boku 2,5 cm [7]. Na próbkę działa się stałym obciążeniem.

W tym celu, do wolnego końca próbki przymocowuje się odważnik o określonej masie. Aby określić wartość kohezji mierzy się czas potrzebny do oderwania się próbki z powierzchni płytki.

2.4. Absorpcja wody

Hydrożele w kontakcie z wodą wykazują zdolność do jej absorpcji. W celu wykonania pomiaru, próbkę hydrożelu samoprzylepnego o określonych wymiarach waży się, a następnie zanurza w wodzie na 24 h, w temperaturze pokojowej, do osiągnięcia stanu równowagi pęcznienia [8]. Następnie za pomocą bibułki papierowej usuwa się wodę z powierzchni spęczniałego hydrożelu i ponownie waży próbkę. Parametrem opisującym zdolność absorpcyjną hydrożelu jest tzw. stopień pęcznienia, liczony według następującego wzoru (1):

$$D_s = (M_s - M_d) / M_d \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: D_s oznacza stopień pęcznienia, M_s masę hydrożelu po absorpcji, a M_d masę suchego hydrożelu.

Stopień pęcznienia hydrożelu zależy od stopnia jego usieciowania. Im wyższy stopień usieciowania

hydrożelu, tym niższy jest jego stopień pęcznienia. Wynika to z tego, że wysoce usieciowane hydrożele wykazują bardziej zwartą strukturę, co z kolei wiąże się z mniejszą ruchliwością łańcuchów polimero- wych i w rezultacie z osiąganiem niższego stopnia pęcznienia.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. Synteza poliakrylanowego hydrożelu samo- przylepnego

3.1.1. Synteza prekursora

Pierwszym etapem opracowanej przez autorów syntezy poliakrylanowych hydrożeli samoprzylep- nych jest synteza prekursora. Otrzymuje się go na drodze polimeryzacji rodnikowej w rozpuszczalniku organicznym, w obecności 0,1% wag. rodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN (azobisizobutyronitrylu). Polimeryzację prowadzi się w szklanym reaktorze zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i pompę dozującą mieszaninę monomerów. W skład mieszaniny polimeryzacyjnej wchodzi: kwas akrylowy, akrylan butylu i akrylan 2-etyloheksylu. Zawartość ciała stałego sc w produkcie po reakcji wynosi 45%.

Tabela 1. Wpływ zawartości związku sieciującego Trazidin VN na właściwości poliakrylanowego hydrożelu samoprzylepnego

Oznaczenie próbki	Zawartość związku sieciującego [% wag.]	Adhezja [N]	Tack [N]	Zachowanie w wodzie	Stopień pęcznienia [%]	Stabilność wł. mech. po absorpcji
M3,5	5	1,2	3,8	absorbuje	140	stabilny
M3,4	4	1,8	5,4	absorbuje	170	stabilny
M3,3	3	1,7	5,6	absorbuje	220	stabilny
M3,2	2	3,8	8,2	absorbuje	230	stabilny
M3,1	1	7,1	12,7	absorbuje	–	rozrywa się

Tabela 2. Wpływ zawartości związku sieciującego Permutex XR 9048 na właściwości poliakrylanowego hydrożelu samoprzylepnego

Oznaczenie próbki	Zawartość związku sieciującego [% wag.]	Adhezja [N]	Tack [N]	Zachowanie w wodzie	Stopień pęcznienia [%]	Stabilność wł. mech. po absorpcji
M7C,5	5	3,0	6,7	absorbuje	190	stabilny
M7C,4	4	4,1	9,4	absorbuje	230	stabilny
M7C,3	3	4,6	11,2	absorbuje	250	stabilny
M7C,2	2	5,1	13,9	absorbuje	320	stabilny
M7C,1	1	6,4	17,5	absorbuje	–	rozrywa się

Tabela 3. Wpływ zawartości związku sieciującego Permutex XR 2500 na właściwości poliakrylanowego hydrożelu samoprzylepnego

Oznaczenie próbki	Zawartość związku sieciującego [% wag.]	Adhezja [N]	Tack [N]	Zachowanie w wodzie	Stopień pęcznienia [%]	Stabilność wł. mech. po absorpcji
M7F,5	5	1,1	5,9	absorbuje	200	stabilny
M7F,4	4	1,3	8,8	absorbuje	250	stabilny
M7F,3	3	2,5	11,7	absorbuje	270	stabilny
M7F,2	2	6,1	13,8	absorbuje	320	stabilny
M7F,1	1	11,2	17,9	absorbuje	–	rozrywa się

3.1.2. Modyfikacja i sieciowanie prekursora

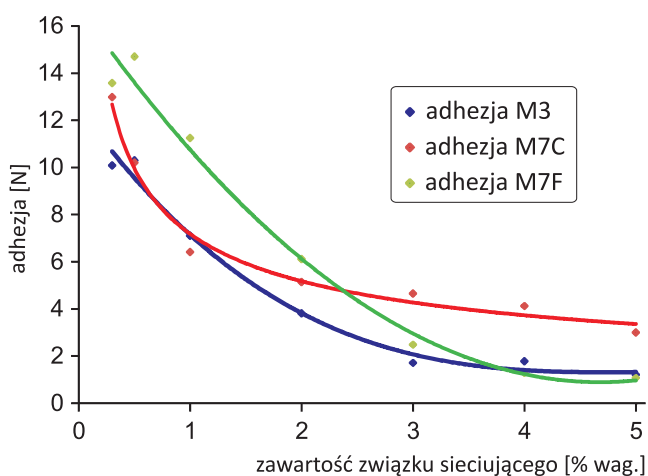
Otrzymany w pierwszym etapie prekursor modyfikuje się celem nadania mu nierozpuszczalności w wodzie połączonej ze zdolnością do jej absorpcji. W tym celu prekursor miesza się w temperaturze pokojowej ze związkiem sieciującym reagującym z grupami karboksylowymi łańcucha polimerowego, oksyetylenowaną diaminą alkilową i wodorotlenkiem sodu neutralizującym pozostałe grupy karboksylowe w łańcuchu. Zmodyfikowany prekursor powleka się raklem na folii poliestrowej i umieszcza w kanale suszącym na 10 min w temp. 105°C. W ten sposób otrzymuje się samoprzylepny hydrożel poliakrylanowy.

3.2. Wpływ związków sieciujących na właściwości poliakrylanowych hydrożeli samoprzylepnych

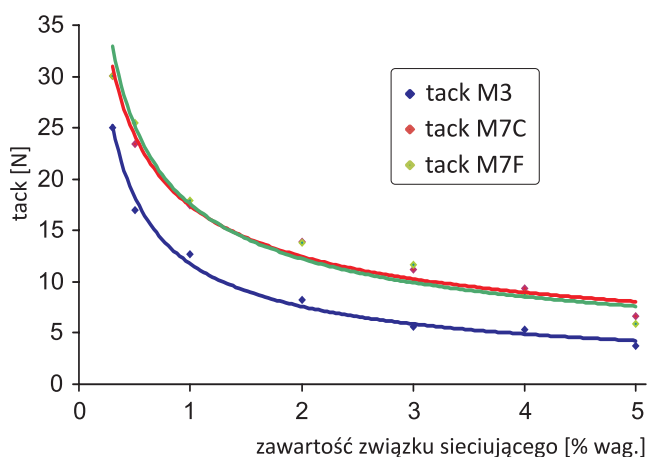
Poprzez przeprowadzenie wstępnych badań, z szeregu dostępnych komercyjnie związków sieciujących, do dalszych badań wybrano kilka: Trazidin VN, Permutex XR 9048 i Permutex XR 2500. Poniżej w tabelach przedstawiono wpływ rodzaju i zawartości poszczególnych związków sieciujących na wartości adhezji i tack oraz stopień pęcznienia poliakrylanowego hydrożelu samoprzylepnego.

Z danych zebranych w Tabelach 1, 2 i 3 wynika, że wraz ze wzrostem zawartości związku sieciującego maleją wartości adhezji i tack oraz stopień pęcznienia hydrożelu samoprzylepnego. Z kolei zbyt mały dodatek związku sieciującego przyczynia się do obniżenia zwartości struktury hydrożelu, co w konsekwencji prowadzi do zniszczenia próbki w trakcie wykonywania czynności pomiarowych.

Na poniższych wykresach w sposób porównawczy przedstawiony został wpływ rodzaju i zawartości poszczególnych związków sieciujących na wartości adhezji (Rys. 1.) i tack (Rys. 2.) poliakrylanowych hydrożeli samoprzylepnych.



Rysunek 1. Wpływ zawartości związków sieciujących na wartość adhezji poliakrylanowych hydrożeli samoprzylepnych: M3-Trazidin VN, M7C-Permutex XR 9048, M7F-Permutex XR 2500



Rysunek 2. Wpływ zawartości związków sieciujących na wartość tack poliakrylanowych hydrożeli samoprzylepnych: M3-Trazidin VN, M7C-Permutex XR 9048, M7F-Permutex XR 2500

W przypadku wszystkich badanych związków sieciujących widać, że im mniejsza jest ich zawartość, tym bardziej znaczący i wyraźny jest ich wpływ na wartość adhezji hydrożelu, przy czym największą rozpiętość wartości uzyskano dla próbek M7F ze związkiem sieciującym Permutex XR 2500.

Przebieg zależności wartości tack od zawartości związku sieciującego jest bardzo zbliżony dla wszystkich badanych związków. Wykresy obrazujące dane z pomiarów hydrożeli samoprzylepnych sieciowanych związkami Permutex XR 9048 i 2500 niemalże pokrywają się, a wartości tack na wykresie obrazującym dane z pomiarów hydrożelu samoprzylepnego sieciowanego związkiem Trazidin VN są od nich niższe o 3-6 jednostek.

4. ZASTOSOWANIE POLIAKRYLANOWYCH HYDROŻELI SAMOPRZYLEPNYCH

Opracowywane w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie samoprzylepne hydrożele poliakrylanowe mogą znaleźć zastosowanie zarówno w produkcji materiałów medycznych, jak i typowo technicznych. Połączenie właściwości adhezyjnych hydrożelu do skóry ze zdolnością do absorpcji płynów stwarza możliwość wykorzystania go w produkcji opatrunków medycznych przeznaczonych do leczenia ran z wysiękiem. Jako produkty techniczne, poliakrylanowe hydrożele samoprzylepne wykazujące adhezje do stali, szkła, tworzyw sztucznych, mogą być wykorzystywane do łączenia wilgotnych powierzchni lub ich osuszania bez konieczności stosowania wysokoenergetycznych technologii.

LITERATURA

- [1] Pluta J., Karolewicz B., „Hydrożele: właściwości i zastosowanie w technologii postaci leku. I. Charakterystyka hydrożeli”, *Polimery w medycynie*, 34, 2, 1-31, 2004.
- [2] Cagle C. V., „Kleje i klejenie”, Warszawa, WNT, 1977, 765.
- [3] Wiest H., *Adhäsion* 4, 146-, 1966.
- [4] Hamed G.R., Shieh C.H., „Relationship between the cohesive strength and the tack of elastomers”, *J. Polymer Physics* 21, 8, 1415-1425, 1983.
- [5] Muny R. P., *Adhes. Age* 12, 18-, 1986.
- [6] Druschke W., „Adhäsion und Tack von Haftklebstoffen”, *Adhäsion* 31, 5, 29-32, 1987.
- [7] Kenneth D.W., Meixner L.A., US Patent, 5 296 277, 1992.
- [8] Lakouraj M.M., Tajbakhsh M., Mokhtary M., „Synthesis and swelling characterization of cross-linked PVP/PVA hydrogels”, *Iran. Polym. J.*, 14, 1022-1030, 2005.