

**ГИДРОГЕЛЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И ТАННИНА**

Осетров К.О., Ковалева П.А.

Научный руководитель – д.т.н., профессор Успенская М.В.

В работе представлены результаты получения полимерных гидрогелей на основе желатина и сшивающего агента – таннина, окисленного периодатом калия. Синтезированные материалы были исследованы методом инфракрасной спектроскопии и микроскопии. Изучены сорбционные характеристики полимерных композиционных материалов в физиологическом растворе. Показана возможность образования различной структуры полимерного материала в зависимости от содержания периодата калия.

**Ключевые слова:** гидрогель, биоконпозиты, желатин, таннин, сорбция

Гидрогели – гидрофильные полимерные композитные материалы, способные сорбировать и удерживать большое количество влаги, увеличиваясь в объеме за счет связывания молекул воды кулоновскими силами. Благодаря своим свойствам гидрогелевые материалы находят широкое применение в фармакологии, медицине в качестве раневых повязок или покрытий [1].

Одним из широко используемых биополимеров для доставки лекарственных препаратов, а также основы при создании гидрогелевых материалов является желатин – белковый продукт гидролиза коллагена со средней молекулярной массой 65000-300000 г/моль, который при переработке сырья животного происхождения теряет характерную структуру тройной спирали, но сохраняет возможность для ее образования при увеличении температуры за счет конформационных переходов, происходящих вследствие стабилизации водородными связями и гидрофобными взаимодействиями [2].

Однако, применение желатина без дальнейшей модификации ограничивает потенциальные области применения за счет низких физико-механических характеристик полимерных материалов на его основе. Использование различных наполнителей либо сшивающих агентов (кросслинкеров) значительно расширяет практический спектр применения желатиновых материалов. В медицине в качестве кровоостанавливающих, противовоспалительных, а также антимикробных средств широко используют таннинсодержащие препараты. Таннины представляют собой группу фенольных соединений растительного происхождения, содержащих, главным образом, смесь эфиров глюкозы и м-дигалловой и три-галловой кислот. Из-за большого количества сопряженных гидроксильных групп таннины превосходно сорбируют металлы и связывают белки, образуя непроницаемую для молекул воды полимерную пленку [3]. Поэтому, с одной стороны, применение таннина способствует уменьшению воспаления, с другой стороны, сворачивание крови приводит к остановке кровотечения.

Ранее [4] было предложено использовать окисленный периодатом натрия таннин как сшивающий агент для желатина. Один из альтернативных промышленно доступных периодатов является периодат калия. В связи с большим радиусом иона калия в сравнении с ионом натрия, последний будет иметь большую плотность поверхностного заряда и, как следствие, более плотную гидратную оболочку в растворе. Из-за менее плотной гидратной оболочки ионы калия будут легче притягиваться к карбоксилатным анионам белка и нейтрализовывать их, что приведет к сдвигу изоэлектрической точки (для желатина  $P=11$  изоэлектрическая точка =  $5 \div 7$ ) в более кислую область. Таким образом, учитывая, что уже для 2% раствора таннина  $pH=4 \div 5$ , а окисление гидроксильных групп происходит только в щелочной среде, вероятно изменится и сам процесс гелеобразования (рис. 1).

На стадии **I** гидроксильные группы, входящие в остатки галловой кислоты, присоединенные к молекуле глюкозы, окисляются периодат ионами до альдегидных групп, способных взаимодействовать с пептидной связью на стадии **II**, в зависимости от условий

процесса гелеобразования с преобладанием образования различных структур (рис. 1, II, А, Б, В).

Поэтому достаточно важно было исследовать влияние доли периодата калия, на структуру и свойства конечного продукта – гидрогеля на основе системы таннин - желатин. В ходе работы решались следующие задачи: синтез гидрогелевых материалов при различной концентрации окислителя (исследованные рецептуры представлены в табл.1) и изучение сорбционных характеристик полученных полимерных материалов в физиологическом растворе.

*Методика синтеза:* к 15% (масс.) раствору желатина в дистиллированной воде, добавляли 2 % (масс.) раствор таннина, доводили рН до 10 с помощью 1 М водного раствора NaOH. После этого приливали водный раствор периодата калия, интенсивно перемешивали и оставляли при 25<sup>0</sup>С до образования конечного продукта.

Контрольный образец без периодата калия оставался в золь-форме, подтверждая, что таннин в неокисленном состоянии в щелочной среде препятствует гелеобразованию желатина [5].

*Методы исследования:* морфологию поверхности полученных полимерных систем изучали с помощью микроскопа МБС-9 и ИК-спектроскопией с помощью спектрометра Nicolet iS-50 с приставкой НПВО с кристаллом из алмаза.

После синтеза образцы высушивали при 25<sup>0</sup>С до постоянной массы. В табл.1 представлены результаты времени гелеобразования, а также значения равновесной степени набухания в физиологическом растворе.

Возможно предположить, что с увеличением доли периодата калия в системе растет окисленность таннина, и как следствие функциональность. При соотношении периодат калия: таннин равном 2:1 достигается окисление наиболее доступных гидроксильных групп таннина. Однако, вследствие стерических препятствий из-за близкого расположения альдегидных групп и объемной жесткой структуры дигаллового остатка, начинает наблюдаться преобладание образования водородных связей, наименее устойчивых в растворе.

На рис. 2 представлены ИК-спектры полученных полимерных гидрогелей. Как видно из рис. 2, происходит сдвиг полос поглощения в области 1500 и 1650 см<sup>-1</sup> в более длинноволновую область, что некоторыми исследователями [5,6] относится со связыванием окисленного таннина и белков.

Поверхность полученных полимерных образцов представлена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, для полученных образцов характерны крупные пористые надмолекулярные образования, связанные друг с другом в одну непрерывную сеть, перемежающиеся участками гидратированной поверхности. Видны вытянутые поры размером менее 10μм, 10÷30 μм x 60÷90 μм, равномерно распределенные по поверхности. Багрово-фиолетовая (рис. 3.5.2) окраска среза образца (отличная от типовой для других рассмотренных рецептур оранжево-красной), а также выделившиеся на поверхности кристаллы (рис. 3.5.1) говорят об избытке периодата калия, и возможно максимальном окислении таннина в рассмотренных условиях.

В представленной работе были получены гидрогели на основе таннина и желатина с использованием окислителя – периодата калия. Исследовано влияние содержания периодата калия на морфологию поверхности, получены ИК-спектры композиций и изучены сорбционные характеристики гидрогелей. Полученные гидрогелевые материалы могут быть использованы как основа при дальнейшей разработке материалов для изготовления раневых покрытий.

Осетров К.О. (автор)

Успенская М.В. (научный руководитель)