

The alternative method of sulpho-amino-acids synthesis by modification of sulpholanes was offered. The preliminary oxidation of sulphur was carried out at the receipt of $1\lambda^6$ -tiolan-1,1,3-trion, with subsequent alkylation of an active methylene group, which will allow to extend the synthesis possibilities and to increase the practical output of sulphoaminoacids. The structures and purity of new intermediate and target compositions were confirmed by data of NMR spectrums and chromato-mass-spectrometry.

Keywords: sulphoaminoacids, sulpholanes, tiolan, tian.

Матеріал надійшов 12.11.2015

УДК 644.773.432

*Крикля С. О., Самченко Ю. М., Коновалова В. В., Полторацька Т. П.,
Пасмурцева Н. О., Ульберг З. Р.*

ГІБРИДНІ рН- ТА ТЕРМОЧУТЛИВІ ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА АКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ

Синтезовано та досліджено фізико-хімічні властивості нових перспективних гібридних гідрогелевих матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту (АПВС) та гідрогелів акрилового ряду (акриламід, акрилової кислоти та N-ізопропілакриламід). Максимальна синергічність властивостей компонентів гібридного матеріалу досягається шляхом лише часткового (а не повного) заповнення транспортних пор АПВС гелеутворювальною композицією. Вказані гібридні композитні матеріали відрізняються від своїх компонентів значним підвищенням сорбційних та механічних властивостей, а також характеризуються різкими фазовими переходами між набухлим та сколапсованим станом при незначних змінах величини рН та температури, що надає додаткові важелі для спрямованого впливу на їхні фізико-хімічні властивості.

Ключові слова: гідрогелі, гібридні композити, рН-, термочутливість, міцність, пористі матеріали, сорбція.

Вступ

Останніми роками увага дослідників концентрується на створенні так званих гібридних матеріалів на основі компонентів різної природи, синергетичне поєднання властивостей яких дозволяє значно розширювати та покращувати експлуатаційні параметри отриманих композитів. Перспективними гібридними матеріалами видаються взаємопроникні сітки на основі ацеталів полівінілового спирту (АПВС) та гідрогелів акрилового ряду. Кожен з використаних

компонентів має низку унікальних властивостей. Так, АПВС характеризуються гарними механічними (пружно-еластичними) властивостями [1]. Це насамперед зумовлено наявністю кристалітів, утворених унаслідок водневих та вандервальсових взаємодій, причому ступінь кристалічності ПВС, залежно від методу синтезу, може досягати 65 %. Окрім того, АПВС мають розгалужену систему відкритих пор, завдяки чому забезпечується їхня підвищена сорбційна здатність, передовсім, стосовно дифузії розчинників різноманітної природи.

З іншого боку, гідрогелі на основі акрилових мономерів (акриламід, акрилової кислоти, N-ізопропілакриламід тощо) характеризуються гідрофільністю та біосумісністю, а також здатністю до іммобілізації широкого спектру лікарських засобів. Гідрогелі з помірним гідрофільно-гідрофобним балансом, наприклад, на основі співполімерів акриламід та акрилонітрилу, дозволяють отримувати на їхній основі поживні середовища для культивування клітин, зокрема стовбурових, що з успіхом використовувалось для створення штучного еквівалента шкіри при лікуванні глибоких опікових ран, а гідрогелі, що містять ланки акрилової кислоти, завдяки наявним карбоксильним групам вибірково сорбують та пролонговано вивільнюють лікарські засоби, що належать за своєю структурою до азотистих основ [3].

Різниця між двома вихідними матеріалами полягає в тому, що гідрогелі здатні сорбувати на своїх полярних функціональних групах дуже велику кількість води (до кількох кілограмів на грам сухого полімеру), однак цей процес розтягнутий у часі, тоді як губки АПВС, завдяки розгалуженій системі відкритих пор, можуть поглинати відносно невелику кількість розчинника – кілька десятків грамів на грам сухої маси, однак це (так само як протилежний процес десорбції) відбувається практично миттєво.

Разом з тим кожен із зазначених компонентів має і численні недоліки, наприклад, для гідрогелів характерна низька міцність та висока крихкість, і способи їх зміцнення становлять значний інтерес, а полівінілацетали, незважаючи на притаманну їм систему відкритих і пов'язаних між собою пор, мають значно меншу гідрофільність, ніж гідрогелі. Обидва компоненти гібридних композитів – ПВС [8] та акрилові гідрогелі [9] – завдяки своїй біосумісності та комплексу притаманних їм властивостей широко застосовуються в медицині, насамперед у пластичній хірургії як імплантати для ендопротезування, для адресного керованого транспорту лікарських засобів, наприклад, як трансдермальні терапевтичні системи.

Розглянемо детальніше хімічну будову компонентів гібридної системи. Полівініловий спирт має відносно просту структуру з бічними гідроксильними групами. Відповідного мономера – вінілового спирту – не існує в природі внаслідок його таутомерного перетворення до ацетальдегіду, через що полівініловий спирт отримують шляхом полімеризації вінілацетату з подальшим гідролізом полівінілацетату до полівінілового спирту. Зшивання розчинів

полівінілового спирту можна здійснювати з використанням кількох методів: γ -опромінювання, з періодичним повторенням циклів заморожування-розморожування та з використанням хімічної реакції з альдегідами, насамперед з формальдегідом та ацетальдегідом.

Гібридні матеріали на основі ПВС та акрилових гідрогелів можуть бути сконструйовані з використанням широкого спектру вінілових мономерів, що містять різноманітні функціональні групи та, відповідно, мають різні властивості. До губок на основі ПВС можуть бути інкорпоровані ВПС на основі гідрофільних (акриламід), гідрофобних (акрилонітрил), іоногенних (акрилова кислота), термочутливих (НІПА) мономерів. Особливий інтерес становлять рН- та термочутливі наповнювачі, що надають відповідні властивості для керування властивостями отриманих на їхній основі гібридних композитів.

Наше дослідження присвячено синтезу гібридних композитних матеріалів на основі зшитих АВПС та акрилових мономерів різноманітної природи, вивченню їхніх фізико-механічних властивостей та пошуку перспективних галузей застосування.

Експериментальна частина

Матеріали. Акрилову кислоту (АК) (Merck) переганяли під вакуумом при 142 °С з додаванням 1 мл концентрованої сульфатної кислоти та піддавали дробній кристалізації. N-ізопропілакриламід (НІПА) (Aldrich, 97 %) перекристалізовували з гексану та висушували під вакуумом. Акриламід (АА) (Merck, 99,9 %), N,N'-метиленабісакриламід (МБА) (Merck, 98 %), амоній персульфат (ПСА) (Sigma, 98 %), персульфат калію (ПСК) (Sigma, 98 %), метабісульфіт натрію (МБСН) (Sigma, 98 %), N,N,N',N'-тетраметилетилендіамін (ТМЕД) (Merck, 99 %), полівініловий спирт (ПВС) (AppliChem GmbH, 98 %, молекулярна маса 72000), формальдегід 37 % (LAB-SCAN), концентровану сірчану кислоту та Тритон X-100 (AppliChem GmbH) використовували без додаткового очищення.

Синтез губок на основі АПВС. Гомогенний розчин ПВС відповідної концентрації отримували з використанням роторної мішалки при нагріванні до 82 °С; охолоджували до 49 °С; додавали 10 % розчин Тритону X-100; при 45–49 °С додавали по краплях 50 % розчин сірчаної кислоти; охолоджували до 37–40 °С і по краплях додавали розчин формальдегіду; перемішували ще 1 хв і заливали у форми з різною геометрією. Форми поміщали в термостат і витримували 1 год при

60 °С, а потім ще 12 год при температурі 40 °С. АПВС було отримано в діапазоні концентрацій ПВС від 6,5 до 13 мас. %. Вміст формаліну при цьому варіювався від 7,5 до 15,2 мас. %.

Для синтезу композитів була відібрана губка з вмістом ПВС та формаліну в реакційній суміші, відповідно, 6,5 % та 7,5 %, що має рівномірний розподіл пор та гарну механічну міцність.

Синтез гідрогелів здійснювали методом радикальної полімеризації у водному середовищі за кімнатної температури в атмосфері аргону. Поліакриламідний гель отримували таким чином: АА (0,6 г) розчиняли у 2,95 мл дистильованої води, додавали 0,15 мл 3 % розчину МБА, 0,15 мл 1 % розчину ПСК, а також 0,15 мл 2,5 % розчину МБСН. Отриману композицію розливали між плоско-паралельними скельцями, розділеними спейсерами завтовшки 1,2 мм. Гідрогелі на основі АК та НПА отримували аналогічним чином, але як ініціювальну окисно-відновну систему використовували пару ПСА-ТМЕД.

Композити (ВПС) на основі АПВС та гідрогелів отримували шляхом набухання ацетальної сітки у відповідній гелеутворювальній композиції протягом 5 хв. Після цього набухлу губку поміщали в атмосферу аргону при 20 °С і витримували протягом однієї доби. Паралельно отримували композити з частковим заповненням пор – шляхом віджимання певної частини композиції з набухлої губки, тобто набухлу губку піддавали механічному стисканню, що призводило до видалення необхідної кількості композиції. При цьому після зняття навантаження губка, маючи достатню еластичність, поверталася у вихідне положення, уже з частково звільненими від композиції порами.

Набрякання. Кінетику набрякання композитів та їхніх компонентів у розчинниках різної природи вивчали гравіметричним методом. Для цього зразки заливали надлишком розчинника та зважували їх через певні проміжки часу. Розрахунок рівноважного ступеня набрякання Q (z/z) зразків проводили за формулою:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0},$$

де m_0 – маса сухого зразка (z); m – маса зразка, що набряк до рівноважного стану (z).

Константи швидкості набрякання для синтезованих губок АПВС, гелів та композитів на їхній основі визначали з кінетичних кривих набрякання як тангенс кута нахилу дотичної до кривої на початковій стадії.

Міцність на розрив. Дослідження проводились на розривній машині для досліджень пластичних мас 2167 P-50. Зразки, що набрякли до рівноважного стану, закріплювали в затискачі розривної машини і розтягували зі швидкістю 20 мм/хв до повного руйнування зразка. Початкова довжина зразка між затискачами (l_0) становила 25 мм, їхня ширина – 10 мм. Товщину зразків визначали за допомогою мікрометра. Міцність на розрив розраховували як відношення прикладеної сили F до площі перерізу зразка S (в кПа):

$$\sigma = \frac{F}{S}.$$

Відносне видовження розраховувалося як:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l},$$

де l – довжина зразка в певний момент деформації; l_0 – початкова довжина зразка, відносне видовження – безрозмірна величина.

Модуль Юнга E (в кПа) визначали як:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}.$$

Результати та їх обговорення

Розглянемо детальніше губчасті гідрогелі на основі АПВС. Фотографію, що ілюструє їхню пористу структуру, представлено на рис. 1. Превалюючий розмір пор (у діапазоні від 0,1 до 1 мм) та їх розподіл за розмірами визначається умовами проведення синтезу (швидкість перемішування, температура, концентрація стабілізатора), вмістом і співвідношенням між ПВС та формаліном та шляхом варіювання зазначених факторів може спрямовано змінюватись у широкому діапазоні. Так, при збільшенні вмісту ПВС зростає в'язкість реакційної суміші, що призводить до зменшення спінування і, як результат, до підвищення щільності і зменшення розміру пор. Зі збільшенням вмісту формаліну збільшується кількість зшивок, що своєю чергою спричиняє ще більше ущільнення структури матеріалу. Для підвищення однорідності губчастої структури (розподілу пор за розмірами) проводять попереднє термічне розчинення ПВС у воді, що зменшує ступінь кристалічності і збільшує гомогенність реакційної суміші, але своєю чергою значно подовжує час виготовлення матеріалу (для повного розчинення ПВС у воді зазвичай його витримують при 90 °С декілька годин). Було встановлено, що концентрація ПВС

близько 14 % мас. є критичною, оскільки в'язкість реакційної суміші значно зростає і синтез унеможливується.

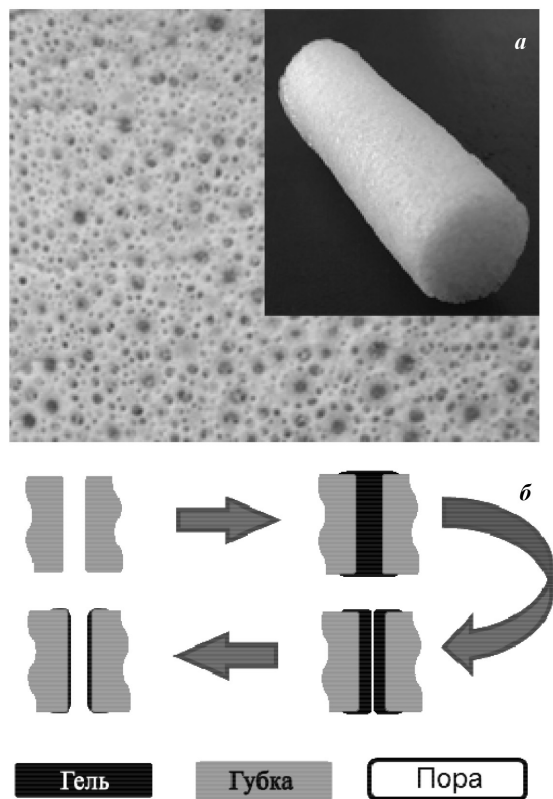


Рис. 1. Зовнішній вигляд губчастого АПВС ($C_{\text{ПВС}} = 6,5\%$, $C_{\text{формаліну}} = 7,5\%$ мас.). На вставці – фото матеріалу у вигляді циліндра (а). Схема, що ілюструє заповнення та часткове звільнення відкритих пор у АПВС гідрогелями (б)

Набухання АПВС та його швидкість також залежать, насамперед, від концентрацій ПВС та формаліну, а також їхнього співвідношення. Так, було встановлено, що набухання ацеталів зменшується зі збільшенням концентрації ланок ПВС та зі зростанням концентрації формаліну, який відповідальний за перехід вказаної структури в більш щільний стан. При цьому зі зростанням концентрації каркасоутворювального ПВС з 8 до 13 % рівноважний ступінь набухання зменшується з 35 до 5,5 г/г.

Окрім вказаних закономірностей, важливе значення при отриманні композитів на основі АПВС та гідрогелів акрилового ряду має проблема їх взаємодії між собою. Починаючи з деякої концентрації мономерів у воді (15 % стосовно АА та 25 % стосовно АК), набухання губок АПВС у вказаних розчинах суттєво зростає і їхні властивості різко змінюються: вони втрачають здатність до видавлювання з них розчину при накладанні механічного навантаження

(стисканні). Це аномальне набухання можна пояснити схожістю будови полімерної матриці (губки на основі АПВС) та акрилових мономерів в інкорпорованій композиції – присутністю $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ фрагментів, що зумовлює їхню взаємну спорідненість.

При збільшенні концентрації гелеутворювальної композиції в губці АПВС вище від наведеної межі їх поровий простір незворотно заповнюється гелеутворювальною композицією (за механізмом набухання в ній) і здійснити їх віджимання з частковим вивільненням пор уже не вдається.

Розглянемо поведінку всіх трьох синтезованих нами груп сполук (гідрогелі на основі АА, АК, НПА; губки АПВС та композити на їхній основі) при їх взаємодії з розчинниками різної природи (як органічними, так і неорганічними). Проаналізуємо деякі загальні тенденції.

Було показано, що губчасті гідрогелі на основі ПВС характеризуються високою поглинальною здатністю не тільки стосовно води (що є традиційною властивістю гідрогелів), але й щодо широкого спектру органічних розчинників – передовсім полярних, як-от етанол, метанол, ацетон, ДМСО тощо. Із зіставлення наведених експериментальних даних можна дійти висновку, що рівноважний ступінь набухання губок на основі АПВС у воді лише в 1,24 раза перевищує відповідний показник в етанолі. Разом з тим синтезовані нами часто зшиті гідрогелі на основі як АА, так і АК ($C_{\text{МБА}} = 0,11\%$ для АА та $0,19\%$ для АК) при нейтральних рН набрякають у воді («гарному» розчиннику) значно краще (приблизно на три порядки), ніж в органічних розчинниках (етанолі, ДМФА, ДМСО), що відіграють стосовно вказаних гідрогелевих систем (особливо неіоногенних) роль «поганого» розчинника [15]. Набухання гідрогелів в інших досліджених органічних розчинниках відбувається подібно до описаного вище.

Композити на основі АПВС та акрилових гідрогелів на основі АА та АК досягають значно більших ступенів набухання, ніж відповідні акрилові гідрогелі: у «гарному» розчиннику ступені зростають у 3 та 22 рази, у «поганому» – у 132 та 162 рази відповідно. Більше того, відношення ступенів набрякання композита, наприклад, на основі АА, в «гарному» до ступенів набрякання в «поганому» розчиннику відрізняється лише у 18 разів, а для відповідного гелю – у 850 разів. Така різниця є наслідком впливу розгалуженої системи транспортних пор, наявних у губках на основі АПВС (рис. 2).

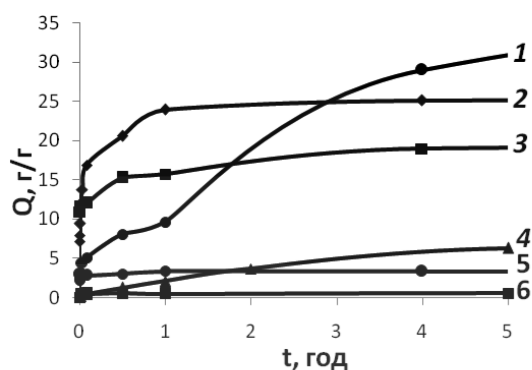


Рис. 2. Залежності ступеня набухання гідрогелів на основі акрилової кислоти (25 мас. %), губок АПВС (6,5 мас. % ПВС, $C_{\text{формаліну}} = 7,5\%$) та композитів на їхній основі в розчинниках різної природи: 1 – композит-вода; 2 – губка-вода; 3 – губка-етанол; 4 – гель-вода; 5 – композит-етанол; 6 – гель-етанол

Було продемонстровано, що інкорпорація до складу АПВС «розумних» гідрогелів з керованими властивостями дозволяє здійснювати спрямований вплив на властивості та поведінку отриманих композитів.

Так, утворення додаткової ВПС на основі просторово-зшитої поліакрилової кислоти (рис. 3, *a*) призводить до отримання композита з рН-чутливими властивостями. У кислому середовищі він перебуває в сколапсованому стані, що зумовлено утворенням системи водневих зв'язків між карбоксильними групами, наявними в АК. При збільшенні величини рН і іонізації карбоксильних груп відбувається електростатичне відштовхування груп COO^- , як наслідок, різке (на один і навіть два порядки) зростання їх рівноважного водовмісту.

Інкорпорація до складу АПВС НІПА призводить до прояву термочувливих властивостей в отриманих композитів (рис. 3, *б*). При цьому зберігається притаманна для гідрогелів на основі НІПА температура фазового переходу між набухлим та сколапсованим станом (близько $32\text{ }^\circ\text{C}$). Цікаво, що інтенсивність фазового переходу, тобто різниця між водовмістом композита при температурах нижчих та вищих від указаної НКТР зменшується зі зростанням вмісту термочувливого компонента в матрицях. Для традиційних співполімерних макрогідрогелів спостерігається протилежна закономірність: зі зменшенням вмісту термочувливого компонента інтенсивність фазового переходу зменшується аж до його повного зникнення [3]. Вказана інверсія властивостей може пояснюватись тим, що у випадку гібридних гідрогелів термочувливий компонент затиснутий у межах обмеженого

порового простору АПВС і при низькій концентрації ланок НІПА вказаного простору вистачає для переходу його макромолекул у розгорнуту конформацію за температури, нижчої за температуру фазового переходу, тоді як при підвищеній концентрації НІПА вказаного вільного простору вже не вистачає.

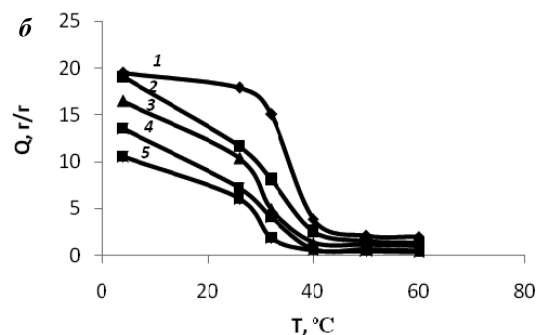
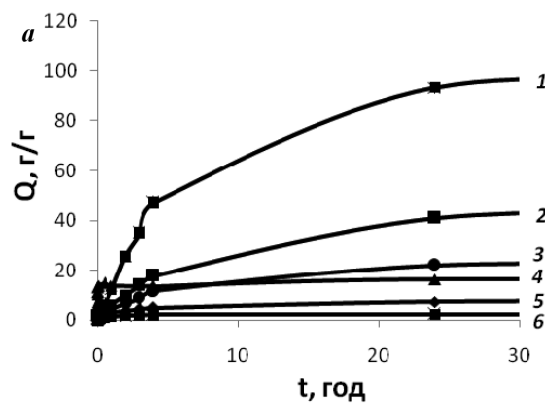


Рис. 3. Залежності ступенів набухання від величини рН (*a*): 50 % гелю АК при рН = 9,18 – 1; композита на основі 10 % АПВС та 50 % гелю АК

Таким чином, інкорпорація до складу АПВС «розумних» рН- та термочувливих гідрогелів дозволяє здійснювати керування їхніми властивостями шляхом незначної зміни величини рН чи температури (у фізіологічно прийнятному діапазоні). Це видається особливо перспективним для створення систем адресної доставки та керованого вивільнення лікарських препаратів.

Властивості синтезованих композитів на основі АПВС та акрилових гідрогелів суттєво змінюються в разі не повного, а лише часткового заповнення гелем транспортних пор АПВС, чого можна досягти шляхом набухання губки АПВС у гідрогелевій композиції з подальшим віджиманням необхідної її кількості, як це проілюстровано на рис. 1, *б*.

Синтезовані з віджиманням композити більшою мірою акумулюють переваги складових компонентів. Як видно з наведених на рис. 4, *a* даних на прикладі гелю 25 % АК, 6,5 % ПВС губки та композита на їхній основі (віджато

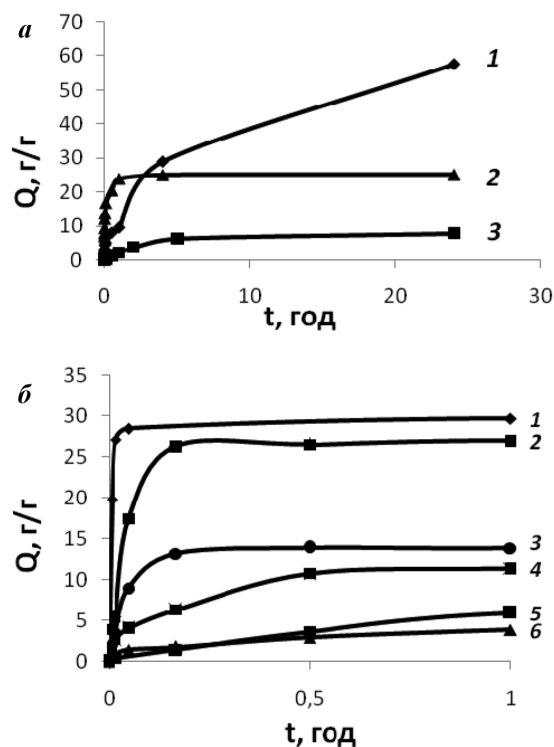


Рис. 4. Кінетика набухання гелю на основі АК, губки АПВС та композита на їхній основі (а):
 1 – композит, віджимання 40 %;
 2 – губка АПВС (6,5 % ПВС, 7,2 % формаліну);
 3 – АК гель (25 %) – скрізь рН = 6,86;
 а також гелю на основі АА, губки АПВС та композитів на їхній основі з різним ступенем віджимання (б):
 1 – губка АПВС (7,2 % ПВС, 8,2 % формаліну);
 2 – композит, віджимання 66 %;
 3 – композит, віджимання 50 %;
 4 – композит, віджимання 16 %;
 5 – композит, віджимання 0 %;
 6 – 15 % АА гель

40 % композиції), при нейтральному та лужному рН рівноважний ступінь набухання композита значно перевищує відповідний параметр для гелю та ненаповненої губки на основі

АПВС, незважаючи на наявність у складі останньої розгалуженої системи відкритих транспортних пор. Композит характеризується синергетичним зростанням рівноважного ступеня набухання – він істотно вищий, ніж сума ступенів набухання компонентів.

Рівноважний ступінь набухання та особливо його швидкість – надзвичайно важливі характеристики матеріалів медичного призначення, оскільки визначають їхні сорбційні та дифузійні властивості, а отже, й ефективність перев'язувальних засобів та систем керованого вивільнення ліків на їхній основі. Було продемонстровано (рис. 4, б), що максимальну швидкість набухання, особливо в перші хвилини контакту матеріалу з розчинником та в порівнянні з неіоногенним гідрогелевим наповнювачем, завдяки розгалуженій системі відкритих та сполучених одна з одною транспортних пор мають ненаповнені губки АПВС. Оскільки поровий простір у гідрогелях на основі акрилових полімерів має зовсім іншу структуру (вони переважно глухі), їхня швидкість набрякання на декілька порядків нижча, причому вони суттєво поступаються за вказаним параметром не тільки АПВС, але й композитам на їхній основі, які займають проміжне положення щодо швидкості набухання між губками та гелями.

Розраховані за даними кінетики набрякання константи швидкості для різних значень рН зіставлено в таблиці. Для неіоногенних гелів на основі АА константи швидкості в межах похибки практично не змінюються при зміні величини рН. Разом з тим у випадку іоногенних гелів на основі АК при переході від щільної сколапсованої структури до розгорнутої набухлої (при збільшенні величини рН), що є наслідком взаємного електростатичного відштовхування

Таблиця. Константи швидкості набухання при різних значеннях рН для гелів, губок та композитів на їхній основі

Зразок	рН		
	1,68	6,86	9,18
Гель 50 % АА	4,1	5,4	5,1
Гель 50 % АК	2,9	6,47	11,3
Губка 5,25 % ПВС		452	
Губка 6,5 % ПВС		328	
Губка 7,2 % ПВС		159,6	
Губка 9,1 % ПВС		713	
Губка 10 % ПВС		998	
Композит 9,1 % ПВС + гель АА	4,45	4,47	4,17
Композит 9,1 % ПВС + гель АК	1,62	2,5	4,45
Часткове віджимання, % Композит 7,2 % ПВС + гель АА			
33		61,18	
50		73,2	
66		144	

іонізованих $-\text{COO}^-$ груп, константа швидкості набухання зростає вчетверо. Константи швидкості набухання композитів з повним заповненням пор практично не відрізняються від відповідних величин для гідрогелів, хоча в разі ненаповнених губок величина константи набухання у 200–300 разів перевищує відповідний параметр для гідрогелів. Часткове віджимання гелю з композита призводить до стрімкого зростання швидкості набрякання, яке наближається до повністю незаповненої губки з вільними транспортними порами, дозволяючи таким чином акумулювати переваги обох компонентів гібридної системи (рис. 5). При цьому зневоднені губки при контакті з водою досягають рівноважного ступеня набрякання менше ніж за 2 секунди.

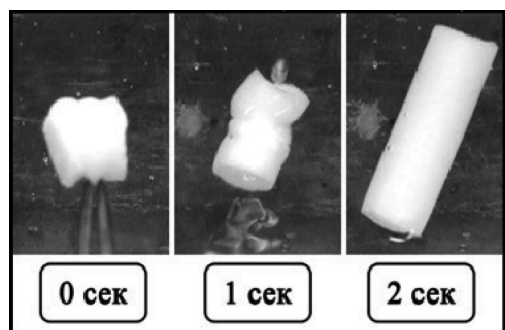


Рис. 5. Набухання композита на основі АПВС (6,5 % ПВС, 7,2 % формаліну) та 15 % АА, ступінь віджимання 85 % у воді, у реальному режимі часу

Сорбційні властивості

Враховуючи аномально високу швидкість поглинання рідин губками на основі АПВС, видається перспективним використання їх для потреб очищення техногенних стічних вод від токсичних речовин, для концентрування токсичних речовин, а також їх моніторингу шляхом процесу сорбція-десорбція з подальшим хроматографічним аналізом. Було досліджено взаємодію композитів АПВС з барвником метиленовим синім, що також широко застосовується в медицині як бактерицидний засіб та фотосенсибілізатор для фотодинамічної терапії. При використанні розроблених композитних губчастих матеріалів було продемонстровано значний концентруючий ефект. Так, при прокачуванні 5 мл розчину МС ($C = 6 \cdot 10^{-3}$ мас. %) через композит на основі АПВС та 15 % АА гелю масою 0,15 г протягом 1 хв концентрація барвника зменшувалась у 7 разів, а при чотирикратному прокачуванні – у 57 разів (рис. 6). Ще більш інтенсивне концентрування досягалося при інкорпоруванні до порового простору АПВС гелю на основі 10 % АК з активними карбоксильними групами. При

цьому концентрація МС зменшувалась у 49 та 98 разів протягом 1 та 4 хв відповідно. Таке різке збільшення ефективності сорбції може пояснюватись утворенням іонних зв'язків між карбоксильними групами гідрогелю та амініними групами барвника.

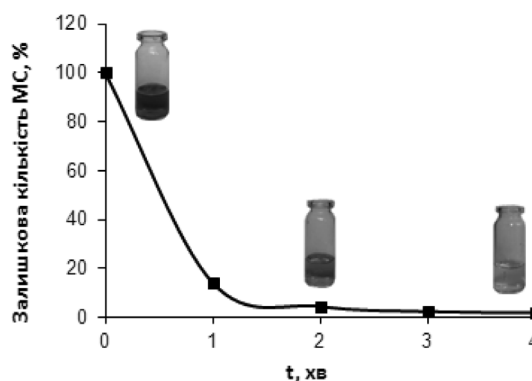


Рис. 6. Кінетика сорбції метиленового синього композитом на основі АПВС (7,2 % ПВС, 8,2 % формаліну) та 15 % АА гелю (ступінь віджимання – 50 %). На вставці – зміна забарвлення розчину МС через 2 та 4 хв контакту в порівнянні з вихідним розчином з концентрацією $6 \cdot 10^{-3}$ мас. %

Механічні властивості

Було проаналізовано механічні властивості композитів та їхніх складових компонентів.

Зі зменшенням вмісту формаліну, який виконує в АПВС функцію своєрідного зшиваючого агента, їхня еластичність (відносне подовження) прогнозованим чином зростає, досягаючи значень близько 300 відн. %. Разом з тим міцність на розрив губок АПВС визначається насамперед вмістом полівінілового спирту і при переході від губок з 5 % вмістом до губок, що містять його 10 %, зростає більше ніж удвічі, що насамперед зумовлено його високою кристалічністю [2].

У порівнянні з губками на основі АПВС гідрогелі на основі АА та АК, що використовувались для їх просочення, мають значно меншу еластичність та міцність. Разом з тим міцність на розрив композитів із ще одною армувальною гідрогелевою взаємопроникною сіткою (рис. 7), утвореною в поровому просторі губок на основі АПВС, значно перевищує міцність ненаповнених губок. Особливо відчутно ефект зміцнення проявляється стосовно губок з низьким вмістом ПВС.

Висновки

Таким чином, у результаті проведених досліджень було синтезовано та досліджено фізико-хімічні властивості нових перспективних

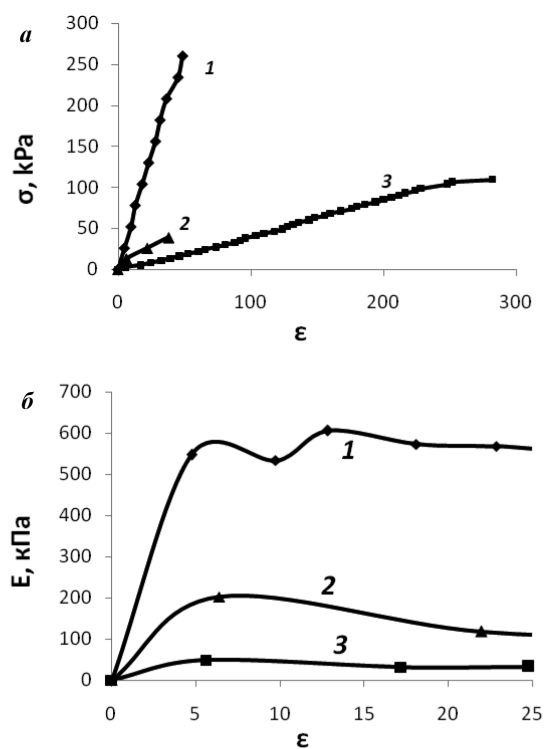


Рис. 7. Криві навантаження–відносного видовження (а) та розрахований модуль Юнга залежно від відносного видовження (б):

- 1 – для композита з повним заповненням пор на основі АПВС (9,1 % ПВС та 8,3 % формаліну) та гідрогелю на основі 50 % АА;
 2 – гідрогелю на основі 50 % АА;
 3 – губки на основі АПВС (9,1 % ПВС та 8,3 % формаліну)

гібридних гідрогелевих матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту (АПВС) та гідрогелів акрилового ряду (акриламід, акрилової кислоти та N-ізопропілакриламід).

Синтезовані гібридні композитні матеріали характеризуються синергетичним поєднанням властивостей своїх складових частин, що сприяє покращенню експлуатаційних характеристик новітніх матеріалів, передовсім, механічна міцність та модуль Юнга збільшуються, відповідно, у 6,7 та 2,7 раза. Завдяки введенню функціональних гелів у АПВС композити набувають можливості переходити з набухлого у сколапсований стан, змінюючи свій ступінь набрякання при незначних змінах рН та температури, відповідно, у 43 та 9,5 разів. Також при варіюванні природи та кількості гелевого наповнювача композити можуть набувати специфічних сорбційних якостей, як і було показано на прикладі МС – зменшення концентрації речовини в розчині у 57 разів за 4 хв. Завдяки методу неповного заповнення розгалуженої системи відкритих пор, композити, зберігаючи властивості функціонального гелю, мають значно кращі сорбційні властивості: як швидкість, так і ступінь набрякання збільшується до 22 разів. Важливим наслідком введення АПВС до композита є «покращення розчинника», тобто збільшення ступеня набухання композита в порівнянні з гелем у «поганих» розчинниках – у 166 разів. Це все надає значні важелі для керування новітніми композитами та відкриває широке поле для їх практичного використання.

Список літератури

- Hassan M. C. Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods / M. C. Hassan, N. A. Peppas // *Advances in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 153. – P. 37–65.
- Porous Three-Dimensional PVA/Gelatin Sponge for Skin Tissue Engineering / S. Choi, D. Singh, A. Kumar [et al.] // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – 2013. – Vol. 62. – P. 384–389.
- Samchenko Yu. Multipurpose smart hydrogel systems / Yu. Samchenko, Z. Ulberg, O. Korotych // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 168. – P. 247–262.
- N-isopropylacrylamide- based fine-dispersed thermosensitive ferrogel obtained via in-situ technique / O. Korotych, Yu. Samchenko, I. Boldeskul [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2013. – Vol. 33. – P. 892–900.
- Copolymeric Hydrogel Membranes For Immobilization And Cultivation Of Human Stem Cells / O. O. Kosenko, L. L. Lukash, Yu. M. Samchenko [et al.] // *Biopolymers and cell*. – 2006. – Vol. 22. – P. 143–148.
- Stauffer S. R. Poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing-thawing cyclic processing / S. R. Stauffer, N. A. Peppas // *Polymer*. – 1992. – Vol. 33, № 18. – P. 3932–3936.
- Hoffman A. S. Hydrogels for biomedical applications / A. S. Hoffman // *Adv. Drug Delivery Rev.* – 2002. – Vol. 64. – P. 3–12.
- Jiang S. PVA hydrogel properties for biomedical application / S. Jiang, S. Liu, W. Feng // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2011. – Vol. 4. – P. 1228–1233.
- Tanaka T. Gels / T. Tanaka // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. – New York : Wiley, 1987. – P. 514–520.
- Evaluations of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Cross-linked under γ -Ray Irradiation / Y. C. Nho, S.-W. Moon, K.-H. Lee [et al.] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2005. – Vol. 11, № 1. – P. 159–164.
- Christie M. Cellular PVA hydrogels produced by freeze/thawing / M. C. Hassan, N. A. Peppas // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 76. – P. 2075–2079.
- Zhang J.-T. Poly(vinylalcohol) / poly(N-isopropylacrylamide) semi-interpenetrating polymer network hydrogels with rapid response to temperature changes / J.-T. Zhang, S.-X. Cheng, R.-X. Zhuo // *Colloid and Polymer Science*. – 2003. – Vol. 281. – P. 580–583.
- Zhao X. Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: building dissipation in stretchy networks / X. Zhao // *Soft Matter*. – 2014. – Vol. 10. – P. 672–687.
- Samchenko Yu. Swelling of Hydrogels in Nonaqueous Media / Yu. Samchenko // *Colloid Journal*. – 2000. – Vol. 62, № 2. – P. 195–198.

S. Kryklya, Yu. Samchenko, V. Konovalova, T. Poltoracka, N. Pasmurceva, Z. Ulberg

HYBRID pH- AND THERMOSENSITIVE HYDROGELS BASED ON POLYVINYLALCOHOL AND ACRYLIC MONOMERS

This paper discusses the synthesis and studies of the physico-chemical properties of new perspective hybrid hydrogel materials based on polyvinylalcohol acetal (APVA) and hydrogel of acrylic series (acrylamide, acrylic acid and N-Isopropylacrylamide). The study suggests significant increase of composites sorption and mechanical properties compared to its components. Also, composite materials are characterized by sharp phase transitions between the swollen and collapsed stances with insignificant changes in pH and temperature, thus providing additional control over their properties.

The resulting composite materials are characterized by a synergistic combination of the properties of its components, which leads to an improved performance of advanced materials, especially the mechanical strength and Young's modulus that increased respectively by 6.7 and 2.7 times.

With the incorporation of the functional gels in APVA, composites may turn from the swollen to the collapsed state by changing their degree of swelling with small changes in pH and temperature respectively in 43 and 9.5 times in comparison with the initial components. Maximum synergy of properties of components of hybrid material is achieved by partial exemption of gel-forming composition from APVA transport pore system. Also, by varying the nature and quantity of the gel filler, composites can acquire specific sorption properties, as was illustrated by the MC, such us reduction of the concentration of substances in solution in 57 times in 4 minutes. Due to the method of partial filling of an extensive system of open pores, the composites, preserving the functional properties of the gel, have significantly better absorption properties: the speed and the degree of swelling increases up to 22 times. An important consequence of the introduction of APVA to the composite is "improving solvent", i.e. increase of the degree of swelling of the gel composite versus the "bad" solvents more than 166 times.

This provides control over the properties of received newest hybrid composite materials and opens a wide field for their practical use in water treatment and medicine.

Keywords: hydrogels, hybrid composites, pH-, thermosensitive, tensile strength, porous materials, water purification.

Матеріал надійшов 17.12.2015