

# ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 678.6/7; 544.23.057; 544.25.057; 544.77

Н. М. Букартик, М. Р. Чобіт, С. Г. Борова, З. Я. Надашкевич, В. С. Токарев  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра органічної хімії

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КАРБОКСИЛ- І АМІНОВМІСНИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ АКРИЛАМІДУ

© Букартик Н. М., Чобіт М. Р., Борова С. Г., Надашкевич З. Я., Токарев В. С., 2016

Синтезовано просторово зшиті полімерні гідрогелі на основі гідрофільних кополімерів акриламід з акриловою кислотою або диметиламіноетилметакрилатом. Досліджено вплив складу мономерної суміші на кінетику кополімеризації, а також залежність фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей гідрогелів від природи кополімеру та ступеня структурування. Показано, що отримані гідрогелі є високо-еластичними, пружними матеріалами, а за швидкістю і ступенем набрякання можуть вважатися суперабсорбуючими полімерами.

Ключові слова: зшиті гідрогелі, функційні кополімери, радикальна кополімеризація, суперабсорбуючі полімери, ступінь набрякання, фізико-механічні властивості.

N. Bukartyk, M. Chobit, S. Borova, Z. Nadashkevych, V. Tokarev

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBOXYLIC- AND AMINOCONTAINING HYDROGELS BASED ON ACRYL AMIDE

© Bukartyk N., Chobit M., Borova S., Nadashkevych Z., Tokarev V., 2016

Cross-linked hydrogels based on functional copolymers of acryl amide with either acrylic acid or dimethylaminoethyl methacrylate were synthesized. Influence of the comonomer ratio onto copolymerization kinetics as well as the dependence of the physicochemical and physicomechanical properties of hydrogels on copolymer nature and cross-linking degree were studied. Obtained hydrogels are highly flexible and elastic materials. In terms of swelling rate and degree, they can be identified as super absorbent polymers.

Key words: cross-linked hydrogels, functional copolymers, radical copolymerization, super absorbent polymers, swelling degree, physicomechanical properties

**Постановка проблеми.** Сьогодні в світі проводять інтенсивні дослідження з синтезу і вивчення властивостей полімерних гідрогелів через перспективність їх застосування в багатьох галузях, зокрема, в харчовій промисловості (як загущувальні агенти тощо), у фармацевтиці (як препарати для зв'язування та контрольованого вивільнення ліків), електронних приладах та техніці (мікролінзи, лінзи зі змінною геометрією, матеріали для захисту від корозії і коротких замикань), біомедицині (для тканинної інженерії та регенеративної медицини, протиопікових пов'язок), біоінженерії (для іммобілізації біомолекул, біосенсорів) [1–4]. Фізико-хімічні та механічні властивості гідрогелів, а отже, і сфери їх можливого використання визначаються природою полімеру, ступенем структурування, співвідношенням полімер:вода. Тому одержання та дослідження впливу різних факторів на характеристики полімерних гідрогелів є важливим і актуальним завданням полімерної хімії.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Структурування гідрогелів може відбуватись внаслідок як фізичних взаємодій, так і хімічних реакцій, що приводять до утворення

міжмолекулярних зв'язків [5, 6]. Фізичне структурування гідрогелів забезпечується ван-дер-ваальсовими силами, утворенням водневих зв'язків, гідрофобними взаємодіями (насамперед в амфільних графт- і блок-кополімерах), іонними та іншими слабкими взаємодіями [5, 7, 8]. Структурування внаслідок хімічних реакцій можна досягати декількома різними методами. Це, зокрема зшивання водорозчинних полімерів внаслідок взаємодій їх функціональних груп ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ) зі зшиваючими агентами, такими як діальдегіди, диізоціанати, диалогенозоамищенні тощо [5]. Іншим, найчастіше вживаним методом отримання хімічно зшитих гідрогелів є прищеплювальна вільно-радикальна полімеризація вінільних мономерів на макромолекули гідрофільних, здебільшого природних, полімерів у присутності сполук з двома і більше полімеризаційно-здатними групами. Так, біодеградабельний суперабсорбент [9] було отримано графт-полімеризацією акриламиду/ітаконової кислоти на желатинізований крохмаль розчинною полімеризацією з використанням персульфату амонію і тетраметилетилен діаміну, як редокс ініціатора і коініціатора, та метиленбісакриламиду, як зшиваючого агенту. Авторами показано, що співвідношення мономерів є важливим для отримання абсорбенту з високими абсорбуючими властивостями. Зшиті гідрогелі синтетичних полімерів отримують переважно радикальною кополімеризацією гідрофільних мономерів (акриламиду, акрилової кислоти та інших) або суміші вінілових мономерів із поперечно-зшиваючим агентом у блоці, розчині чи гетерофазно [6]. Достатньо широкий вибір доступних мономерів, придатних для синтезу полімерних гідрогелів, а також можливість легко регулювати щільність їх зшивки та вводити необхідних функціональні групи зумовлює високу гнучкість цього методу.

**Мета роботи** – дослідження процесів одержання та властивостей зшитих полімерних гідрогелів на основі функціональних гідрофільних кополімерів.

**Експериментальна частина.** Синтезували зшиті гідрогелі радикальною кополімеризацією акриламиду (АкАм) з акриловою кислотою (АК) або диметиламіноетилметакрилатом (ДМАЕМ) у кількості 5–20 % моль. Процес проводили у водних розчинах у запаяних мірних ампулах за температури 333К. Концентрація мономерів – 1,5 моль/л, що відповідало сухому залишку гідрогелю 11–12 %. При кополімеризації АкАм та АК як ініціатор використовували персульфат амонію, який розчиняли у водній фазі. При кополімеризації АкАм та ДМАЕМ як ініціатор використовували ДАК, який розчиняли в органічній фазі. Концентрація ініціатора в обох випадках становила  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Для одержання зшитих гідрогелів використовували зшиваючий агент N,N'-метилен-біс-акриламід (МБА), який додавали в реакційну суміш в кількості 0,5–2 % від мономерів.

Конверсію мономерів визначали дилатометричним методом та контролювали гравіметрично. Для визначення гель-фракції зшитих гідрогелів їх осаджували в метанолі та висушували до постійної маси. Розчинна фракція екстрагувалась в апараті Сокслета водою протягом 12 год. Гель-фракцію (g) визначали за формулою:

$$g = (m_{\text{ек}}/m_0) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де  $m_{\text{ек}}$  – маса кополімеру після екстракції;  $m_0$  – маса наважки кополімеру.

Кінетику набрякання зшитих гідрофільних кополімерів визначали так. Наважку сухого кополімеру заливали водою і витримували певний час. Після цього неабсорбовану воду зливали, а набряклий гідрогель вивантажували на фільтрувальний папір для видалення неабсорбованої води і після цього зважували. Ступінь набрякання визначали за формулою:

$$\text{С.Н.} = ((m_{\text{набр}} - m_0)/m_0) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

де  $m_{\text{набр}}$  – маса набряклого кополімеру;  $m_0$  – маса наважки кополімеру.

Пружні властивості (здатність до стискування) структурованих гідрогелів визначали так: зразки отриманих гідрогелів у вигляді циліндрів діаметром ~9 мм і висотою 10–12 мм поміщали під прес. Вимірювали висоту зразка при різних навантаженнях. Відносну деформацію визначали за формулою:

$$\varepsilon = ((h_0 - h_{\text{стис}})/h_0) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

де  $h_0$  – висота зразка гідрогелю без навантаження;  $h_{\text{стис}}$  – висота навантаженого зразка.

**Результати і обговорення.** Дослідження кінетики синтезу зшитих гідрофільних кополімерів свідчать, що кополімеризація йде з достатньо високою швидкістю і до високих конверсій (97–99 %), а введення в реакційну суміш зшиваючого агента несуттєво впливає на швидкість кополімеризації.

Швидкість процесу кополімеризації акриламиду з ДМАЕМ набагато нижча (майже на порядок), ніж у випадку АК – для пари АкАм/АК вона становить  $(1,35\text{--}1,80 \cdot 10^{-02}$  моль/л·с), а для пари АкАм/ДМАЕМ  $(1,20\text{--}1,95 \cdot 10^{-03}$  моль/л·с) за однакової концентрації функціонального комономеру (10 % моль) і різних концентраціях МБА (рис. 1, табл. 1). Причому швидкість кополімеризації ( $V_{\text{пол.}}$ ) знижується зі збільшенням вмісту ДМАЕМ в реакційній суміші.

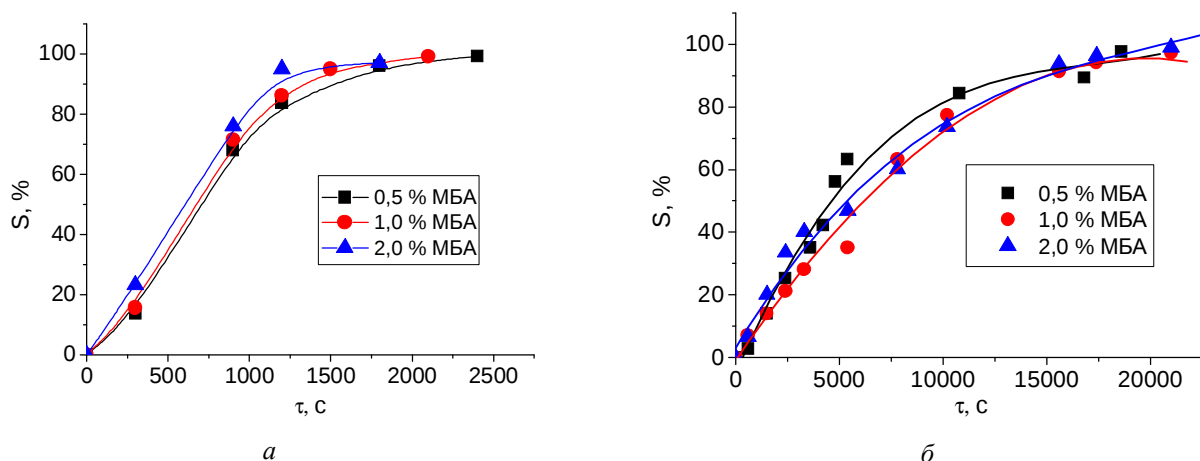


Рис. 1. Кінетичні криві кополімеризації АкАм з АК (а) та АкАм з ДМАЕМ (б) в присутності зшиваючого агента МБА

Таблиця 1

**Склад мономерної суміші та деякі характеристики кополімеризації АкАм з функціональними мономерами і синтезованих кополімерів (Т=333 К)**

| № з/п | Склад мономерної суміші, %мол. |    |       |     | Конверсія, % |      | $V_{\text{пол.}} \cdot 10^3$ , моль/л·с | Гель-фракція, % |
|-------|--------------------------------|----|-------|-----|--------------|------|-----------------------------------------|-----------------|
|       | АкАм                           | АК | ДМАЕМ | МБА | С.з.         | Дил. |                                         |                 |
| 1     | 90                             | 10 |       | 0,5 | 99,1         | 99,3 | 13,5                                    | 65,6            |
| 2     | 90                             | 10 |       | 1,0 | 98,3         | 99,1 | 16,5                                    | 72,1            |
| 3     | 90                             | 10 |       | 2,0 | 98,3         | 97,2 | 18                                      | 76,2            |
| 4     | 90                             |    | 10    | 0,5 | 97,6         | 97,6 | 1,95                                    | 58,8            |
| 5     | 90                             |    | 10    | 1,0 | 97,9         | 97,2 | 1,2                                     | 75,7            |
| 6     | 90                             |    | 10    | 2,0 | 98,5         | 99,1 | 1,65                                    | 79,0            |
| 7     | 95                             |    | 5     | 1,0 | 98,9         | 99,5 | 1,95                                    |                 |
| 8     | 80                             |    | 20    | 1,0 | 98,1         | 98,4 | 0,9                                     |                 |

Отримано зшиті гідрофільні полімери, здатні до набрякання у воді. Ступінь зшивання (гель-фракція) зростає зі збільшенням вмісту зшиваючого агента від 59–65 % при  $S_{\text{МБА}}=0,5$  % до 76–79 % при  $S_{\text{МБА}}=2,0$  % і мало залежить від природи функціонального комономеру.

Гідрогелі на основі обох типів кополімерів характеризуються надзвичайно високими ступенями набрякання, який, тим не менше, суттєво залежить від природи функціонального комономеру (рис. 2, табл. 2). Так, якщо для карбоксилвмісних кополімерів полі(АкАм/АК) максимальний ступінь набрякання за 24 год становить 2000–2500 %, то для аміновмісних кополімерів полі(АкАм/ДМАЕ) він є вищим у декілька разів – 15000–17000 %. Швидкість набрякання також є

вищою для гідрогелів на основі кополімерів полі(АкАм/ДМАЕ), для яких максимального ступеня набрякання досягають уже через 0,5 год, після чого крива залежності ступеня набрякання від часу виходить на плато. У випадку гідрогелів на основі кополімерів полі(АкАм/АК) навіть після 2–5 год спостерігається деяке зростання ступеня набрякання.

Як і очікувалось, ступінь набрякання зменшується зі збільшенням вмісту в системі зшиваючого агента. Для кополімерів на основі АК із збільшенням вмісту МБА з 0,5 до 2 % ступінь набрякання при  $T=298\text{K}$  зменшується з 2500 % до 1400 %, а для аміновмісних кополімерів – з 16000 % до 8000 %. Це, очевидно, пояснюється формуванням більш щільної і жорсткої полімерної сітки, що призводить до зниження здатності зшитого полімеру до набрякання.

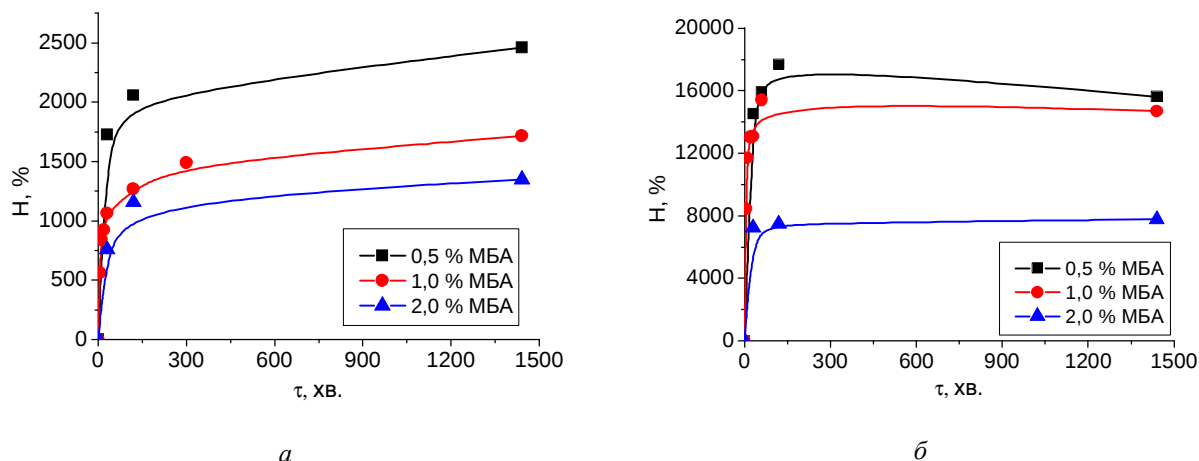


Рис. 2. Кінетичні криві набрякання кополімерів полі(АкАм/АК) (а, в) та полі(АкАм/ДМАЕМ) (б, г) за температури  $T=298\text{K}$

Враховуючи, що кінетика набрякання підпорядковується рівнянню другого порядку [10], швидкість набрякання можна подати рівнянням:

$$\frac{dW}{dt} = K(W_{\infty} - W)^2, \quad (4)$$

де  $W$  – вміст води у гідрогелі;  $W_{\infty}$  – рівноважний (максимально досяжний) вміст води у гідрогелі;  $t$  – час,  $K$  – константа швидкості набрякання.

Після інтегрування рівняння 4 отримуємо рівняння:

$$W = \frac{KW_{\infty}^2 t}{1 + KW_{\infty}^2 t}, \quad (5)$$

яке можна подати у вигляді:

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{KW_{\infty}^2} + \frac{t}{W_{\infty}}. \quad (6)$$

Відповідно до цього рівняння експериментальні дані можна подати у вигляді прямої, тангенс кута нахилу якої дорівнює  $1/W_{\infty}$  і яка відсікає на осі ординат відрізок  $1/(K \cdot W_{\infty}^2)$ . Тобто за графічною залежністю  $t/W \sim t$  (рис. 3) можна визначити константу швидкості набрякання і рівноважний (максимально досяжний) вміст води у гідрогелі за цих умов. Результати, визначені за цим методом, наведено в табл. 2.

Видно, що отримані значення добре узгоджуються з результатами, отриманими з кінетичних кривих набрякання (рис. 2). Константа швидкості набрякання для аміновмісних кополімерів на 2 порядки більша, ніж для карбоксилвмісних, і для обох типів кополімерів зменшується зі збільшенням вмісту структуруючого агента. Максимально досяжний вміст води в гідрогелі також більший для аміновмісних кополімерів і падає зі збільшенням концентрації МБА в реакційній суміші, що свідчить про формування більш структурованого, жорсткого полімерного каркаса гідрогелю. З підвищенням температури ступінь набрякання гелю дещо зростає (табл. 2).

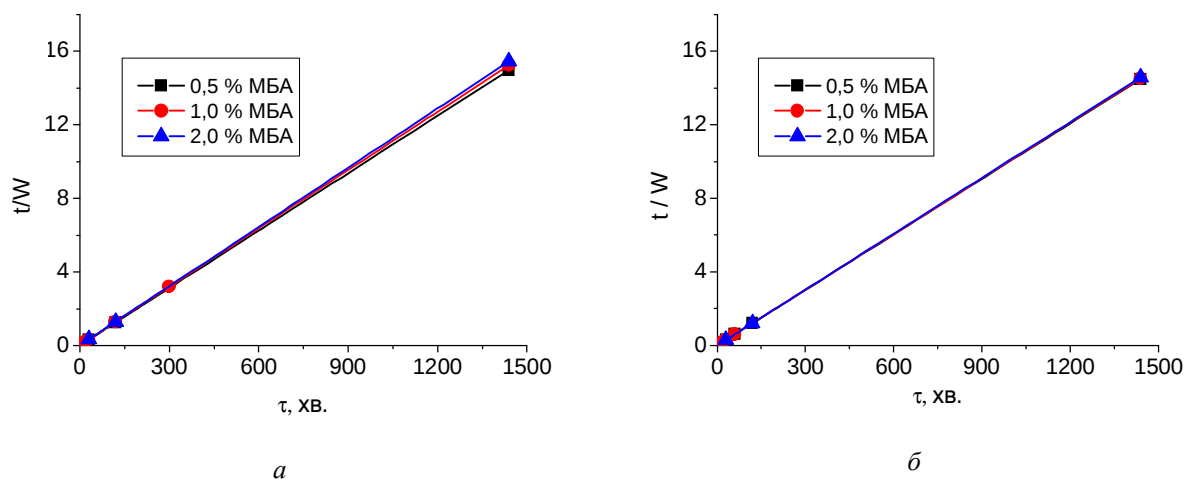


Рис. 3. Кінетика набрякання гідрогелів на основі кополімерів полі(АкАм/АК) (а) та полі(АкАм/ДМАЕМ) (б) в координатах  $t/W \sim t$

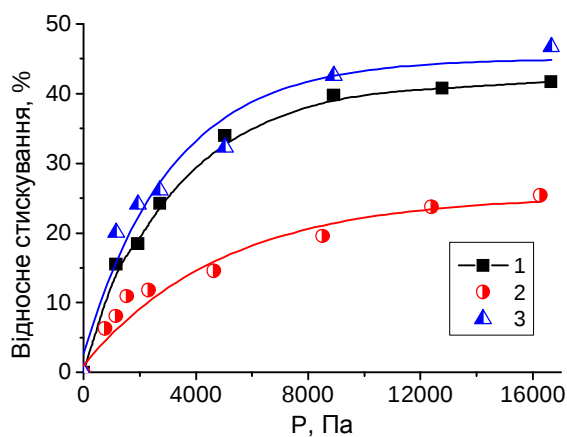
Одержані дані свідчать, що за швидкістю і ступенем набрякання отримані гідрогелі можна вважати до суперабсорбуючими полімерами [6], причому ступінь і швидкість набрякання визначаються природою кополімеру каркаса та щільністю зшивання (рис. 2, 3, табл. 2).

Таблиця 2

**Залежність кінетики набрякання від складу кополімеру та температури**

|   | Склад кополімеру   | $C_{\text{МБА}}, \%$ | $T, K$ | Набрякання, за 24 год, % | $W_{\infty}, \%$ | $K, \text{хв}^{-1}$  |
|---|--------------------|----------------------|--------|--------------------------|------------------|----------------------|
| 1 | АкАм/АК (90:10)    | 0,5                  | 298    | 2 460                    | 96,2             | $1,41 \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | "_"                | 1                    | 298    | 1 710                    | 94,5             | $0,80 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | "_"                | 2                    | 298    | 1 350                    | 93,2             | $0,68 \cdot 10^{-2}$ |
| 4 | "_"                | 0,5                  | 333    | 2 900                    | 96,7             |                      |
| 5 | "_"                | 1                    | 333    | 2 720                    | 96,5             |                      |
| 6 | "_"                | 2                    | 333    | 1 430                    | 93,6             |                      |
| 7 | АкАм/ДМАЕМ (90:10) | 0,5                  | 298    | 15 600                   | 99,4             | $37,7 \cdot 10^{-2}$ |
| 8 | "_"                | 1                    | 298    | 14 700                   | 99,3             | $29,5 \cdot 10^{-2}$ |
| 9 | "_"                | 2                    | 298    | 7 800                    | 98,7             | $21,9 \cdot 10^{-2}$ |

Рис. 4. Залежність відносного стискування гідрогелів на основі кополімеру п(АкАм-АК) від концентрації МБА та складу кополімеру:  
[АкАм]:[АК]=90:10 (1,2), 80:20 (3),  
 $C_{\text{МБА}}=0,5 \%$  (1, 3), 2 % (2)



Отримані структуровані гідрогелі є високоеластичними, пружними матеріалами, які до того ж характеризуються достатньо високою міцністю. Так, при стискувальних навантаженнях до 16,5 кПа відносна деформація зразків гідрогелів становила 25–48 % залежно від ступеня зшивки та складу кополімеру без руйнування зразка (рис. 4, 5). При цьому після зняття навантаження зразки повністю відновлювали форму та розміри, що вказує на формування міцної сітчастої структури, яка не руйнується при навантаженнях. Значення максимального відносного стискування зменшується зі збільшенням концентрації МБА, оскільки в цьому випадку утворюється гущіша сітка, що зумовлює зростання жорсткості набряклого гідрогелю.

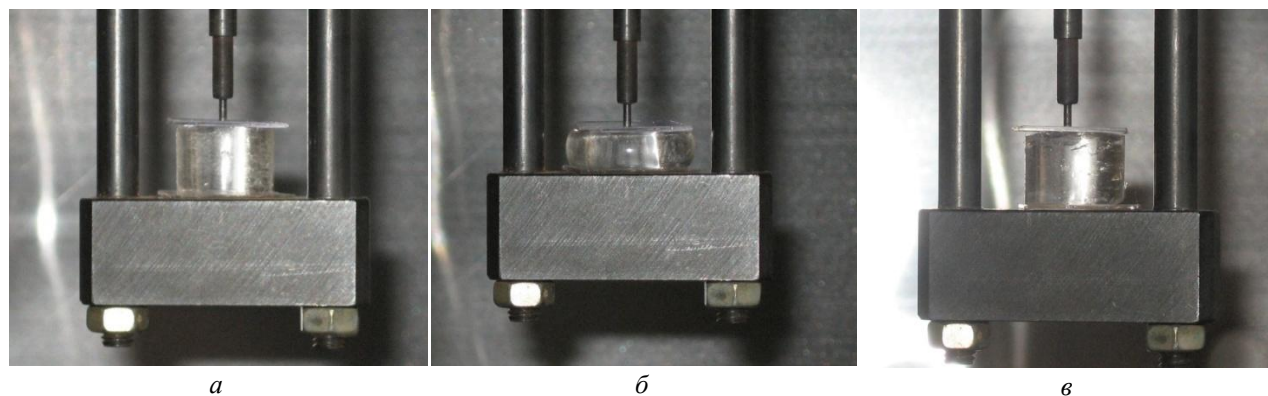


Рис. 5. Зразки гідрогелю  $n(\text{АкАм-АК}) (90:10)$  ( $C_{\text{МБА}} = 0,5 \%$ ) до навантаження (а); навантаження  $P=16,5 \text{ кН/м}^2$  (б), після розвантаження (в)

**Висновки.** Радикальною кополімеризацією гідрофільних функціональних мономерів у водному середовищі було отримано просторово зшиті полімерні гідрогелі. Дослідження кінетики кополімеризації свідчать, що швидкість процесу для пари АкАм/АК приблизно на порядок вища, ніж для пари АкАм/ДМАЕМ. За швидкістю і ступенем набрякання отримані гідрогелі можна вважати суперабсорбуючими полімерами, і ці параметри залежать від природи кополімерного каркаса та ступеня зшивання. Отримані структуровані гідрогелі є високоеластичними, пружними матеріалами, які характеризуються високою міцністю і здатні відновлювати форму та розміри після зняття навантаження.

*Робота виконана за тематикою держбюджетної теми ДБ/ СІТ № /р 0115U000441.*

1. Kost J., Langer R. *Equilibrium swollen hydrogels in controlled release applications (in Hydrogels Medicine and Pharmacy. Vol. 3. Properties and applications)* Ed. N. Peppas. – Boca Raton, FL: CRC Press, 1986. – P. 95–108.
2. Kost J., Langer R. *Equilibrium swollen hydrogels in controlled release applications (in Hydrogels Medicine and Pharmacy. Vol. 3. Properties and applications)* Ed. N. Peppas Ed. N.A. Peppas. – Boca Raton, FL: CRC Press, 1986. – P. 95–108.
3. І. Т. Тарнавчик, В. Я. Самарик, А. С. Воронов, С. М. Варваренко, Н. Г. Носова, А. М. Козут, С. А. Воронов. Формування гідрогелів, прищеплених до полімерної поверхні для біомедичних застосувань // *Доповіді НАН України*. – 2008. – № 7. – С. 146–150.
4. Jiang H., Zeng X. *Microlenses: Properties, Fabrication and Liquid Lenses*. CRC Press, 2013 г. – 228 p.
5. Akhtar M.F., Hanif M., Ranjha N.M. *Methods of synthesis of hydrogels. A review* // *Saudi Pharmaceutical Journal*. – 2015. – Vol. 23. – P. 613–619.
6. Ahmed E.M. *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications* // *J Adv Res*. – 2015. – Vol. 6. – P. 105–121.
7. Eagland D., Crowther N.J., Butler C.J. *Complexation between polyoxyethylene and polymethacrylic acid – the importance of the molar mass of polyoxyethylene* // *Eur. Polym. J.* – 1994. – Vol. 30. – P. 767–773.
8. Forster S., Antonietti M. *Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids* // *Adv. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – P. 195–217.
9. Lanthong P, Nuisin R, Kiatkamjornwong S. *Graft copolymerization characterization and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents* // *Carbohydr Polym.* – 2006. – Vol. 66. – P. 229–245.
10. Katime I., Mendizabal E. *Swelling Properties of New Hydrogels Based on the Dimethyl Amino Ethyl Acrylate Methyl Chloride Quaternary Salt with Acrylic Acid and 2-Methylene Butane-1,4-Dioic Acid Monomers in Aqueous Solutions* // *Mater. Sci. & Appl.* – 2010. – Vol. 1. – P. 162–167. (9).