

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ И ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Синтез и исследование полувзаимопроникающих сеток (ПВПС) – трехмерных структур, в матрицу которых иммобилизованы макромолекулы линейного строения, представляет большой интерес с точки зрения создания композиционных материалов, обладающих не только высокой чувствительностью к изменению температуры, рН среды, ионной силы раствора и термодинамического качества растворителя, но и достаточно высокой гибкостью и механической прочностью [1–6]. Структурную модель ПВПС можно представить в виде трехмерной сетки, объем которой заполнен линейными макромолекулами в развернутой или клубкообразной конформации. ПВПС могут быть получены либо путем иммобилизации в объем геля линейных макромолекул в процессе гомо- или сополимеризации мономеров в присутствии сшивающего агента, или интерполимерных реакций, протекающих на границе раздела фаз гель–раствор за счет медленной реакции комплексообразования по «эстафетному механизму» [7–9]. Авторы [10] сравнивали свойства амфотерной сетки на основе терполимера N-изопропилакриламида, акриловой кислоты и 1-винилимидазола, а также ПВПС на основе гидрогеля N-изопропилакриламида и 1-винилимидазола, в объем которого иммобилизована линейная

полиакриловая кислота. Сшитый терполимер и ПВПС проявляют амфотерный характер и в окрестности изоэлектрической точки коллапсируют. Стимулчувствительные ПВПС на основе гидрогеля акриламид-акриловая кислота и линейного полиаллиламина в зависимости от рН среды также проявляют амфотерный характер [11]. Показана возможность использования ПВПС в качестве рН-контролируемой доставки лекарственного препарата – теофиллина. Ряд ПВПС получен путем иммобилизации в матрицу геля акриламид-акрилат натрия 5, 10 и 15%-го раствора натриевой соли поливинилсульфоновой кислоты [12]. Поведение ПВПС изучено в воде, физиологических и буферных растворах, а также в растворах солей. Степень набухания ПВПС значительно возрастает с увеличением содержания линейного полиэлектролита в сетке. Определены степень набухания и диффузионные характеристики ПВПС в дистиллированной воде и физиологических растворах. В литературе известен пример изучения механических свойств взаимопроникающих суперпористых гидрогелей, полученных на основе поли(акриламид-со-акриловая кислота)/полиэтиленмин [13]. Кинетика набухания суперпористых гелей уменьшается с увеличением содержания полиэтиленмина и полиакриловой

кислоты в сетке за счет комплексобразования. Это приводит к ухудшению механической прочности суперпористых гидрогелей. Ранее [14] нами изучено поведение ПВПС на основе сшитого сополимера поли(акриламид-акриловая кислота) и линейного полиэтиленimina или комплексов полиэтиленimina с ионами металлов. Показано, что ПВПС обладают эластичностью, хорошей механической прочностью и стимул-чувствительными свойствами, что позволяет использовать их в качестве гидрогелевых «скребок» для очистки внутренней полости нефтепроводов [15].

В настоящей работе рассмотрено поведение ПВПС на основе гидрогеля акриламида и сильных полиэлектролитов – поли(стиролсульфоната натрия) (ПССН) и поли(N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида) (ПДМДААХ), с одной стороны, и продуктов их взаимодействия – интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК) – с другой.

**Экспериментальная часть.** В реакционную смесь, состоящую из акриламида (ААм) (1 г) и водного раствора ПССН ( $M_w = 3 \cdot 10^5$ ) (100 мг), добавляли сшивающий агент – N,N'-метиленисакриламид (МБА) (20 мг), инициатор – персульфат аммония (ПСА) (20 мг) и катализатор – N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) (1 мг). Смесь тщательно перемешивали до полной гомогенизации и продували инертным газом в течение 2–3 мин и термостатировали при 60 °С в течение 30 мин. В других сериях экспериментов вместо ПССН использовали водные растворы либо поли(N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида) (ПДМДААХ) ( $M_w = 2,4 \cdot 10^4$ ), или интерполиэлектrolитного комплекса (ИПЭК) стехиометричного состава на основе ПССН-ПДМДААХ, приготовленного по известной методике [8]. Полувзаимопроникающие сетки (ПВПС) на основе полиакриламидного геля (ПААГ) и полиэлектролитов и ИПЭК периодически промывали дистиллированной водой в течение 1 недели. Степень набухания ПВПС определяли по формуле  $\alpha = (m - m_0) / m_0$  (где  $m$  и  $m_0$  – массы набухшего и сухого образца). Относительное набухание ПВПС выражали как  $m_x / m_0$  (где индекс  $x$  соответственно означает 0,1н растворы HCl или NaOH, pH среды, ионную силу раствора  $\mu$ , смеси водно-органических растворителей  $\rho$ , полувзаимопроникающую сетку ПВПС). Кинетику набухания образцов определяли по форму-

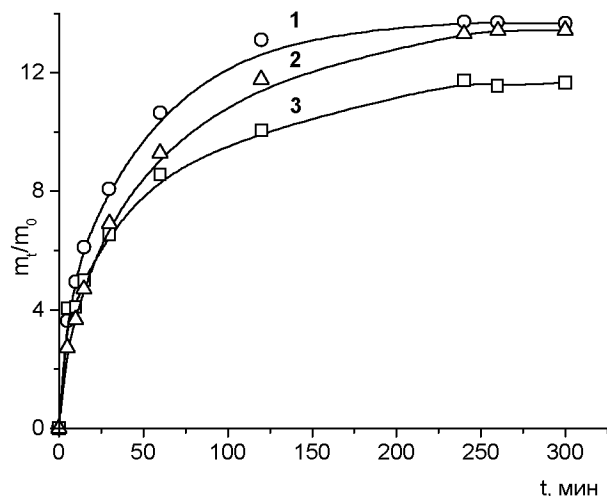
ле  $M_t / M_\infty = kt^n$ , где  $M_t$  – масса жидкости, сорбированной за время  $t$ ;  $M_\infty$  – масса жидкости, сорбированной в равновесно-набухшем состоянии, т.е. при  $t \rightarrow \infty$ ;  $k$  – характеристичная константа гидрогеля;  $n$  – характеристичный экспонент, описывающий механизм диффузии жидкости в объем геля [16]. ААм, МБА, ПСА, ТМЭД, ПССН и ПДМДААХ фирмы Aldrige использовали без дополнительной очистки. Реакцию комплексобразования между ПВПС и линейными полиэлектролитами изучали методом гравиметрии, периодически взвешивая образцы через каждые 0,5, 1, 2, 4, 8, 24 ч.

**Результаты и их обсуждение.** Степени набухания ПВПС в равновесно-набухшем состоянии составляют  $12 \pm 1$  г/г (рис. 1).

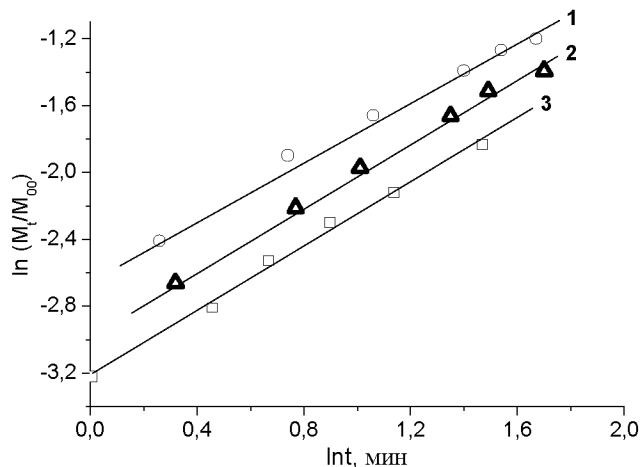
Из кривых набухания и зависимости  $\ln(M_t / M_\infty)$  от  $\ln t$  определены параметры  $n$ , отражающие механизм диффузии жидкости в объем ПВПС (рис. 2). Они составляют 0,95, 0,90 и 1 соответственно для ПААГ/ПССН, ПААГ/ПДМДААХ и ПААГ/ПССН-ПДМДААХ. Согласно [16] при  $n=0,5$  процесс диффузии внутрь геля подчиняется закону Фика, при  $n>0,5$  происходит аномальный транспорт жидкости, а при  $n=1$  реализуется релаксационно-контролируемый транспорт воды в объем сетки. В нашем случае значения  $n$ , близкие к единице ( $n = 0,95 \pm 0,05$ ), указывают на релаксационно-контролируемый тип диффузии воды. Для ПААГ значение  $n$ , соответствующее 0,88, указывает на аномальный характер диффузии воды в гидрогелевую матрицу.

Изучено поведение гидрогелей в 0,1н растворе HCl и NaOH. Обнаружено, что в кислой среде ПААГ/ПССН сжимается, а ПААГ/ПДМДААХ и ПААГ/ПССН-ПДМДААХ набухают в незначительной степени (рис. 3). Тогда как в щелочной среде ПВПС набухают в 2,5–4,5 раза по сравнению с исходным объемом (рис. 4). Относительное сжатие ПААГ/ПССН в 0,1н растворе HCl, по всей видимости, связано с подавлением ионизации ПССН, а относительное набухание ПВПС в 0,1н растворе NaOH – ионизацией макромолекул полиэлектролитов и разрушением ИПЭК.

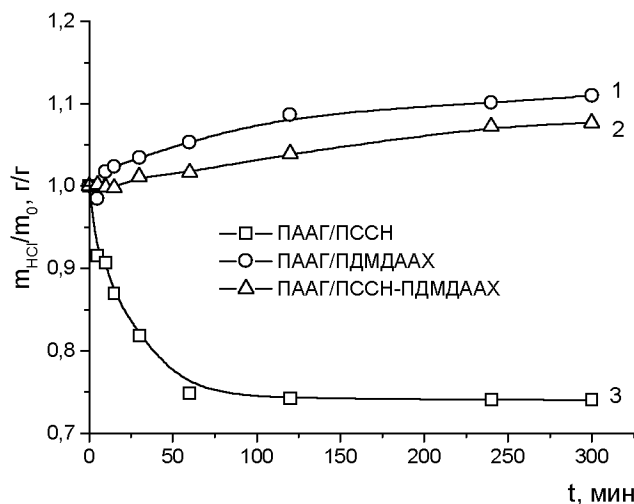
С ростом ионной силы раствора объем ПВПС постепенно сжимается (рис. 5). Это связано с экранированием одноименно заряженных звеньев полиэлектролитов низкомолекулярными ионами и подавлением полиэлектролитной аномалии.



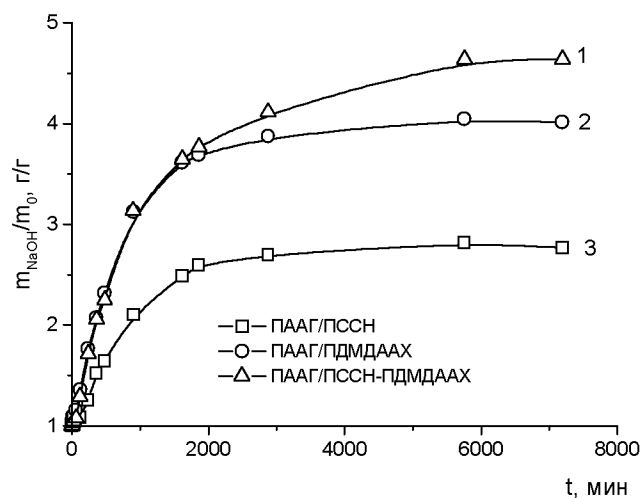
**Рис. 1.** Кинетика набухания ПВПС на основе полиакриламидного геля ПААГ/ПССН (1), ПААГ/ПССН-ПДМДААХ (2) и ПААГ/ПДМДААХ (3)



**Рис. 2.** Логарифмические зависимости  $M_t/M_\infty$  от  $t$  для ПААГ/ПДМДААХ (1), ПААГ/ПССН (2) и ПААГ/ПССН-ПДМДААХ (3)



**Рис. 3.** Поведение ПВПС в растворе 0,1N HCl: 1 – ПААГ/ПДМДААХ, 2 – ПААГ/ПССН-ПДМДААХ, 3 – ПААГ/ПССН



**Рис. 4.** Набухание ПВПС в растворе 0,1N NaOH: 1 – ПААГ/ПССН-ПДМДААХ, 2 – ПААГ/ПДМДААХ, 3 – ПААГ/ПССН

В смеси вода–ацетон (этанол) наблюдается постепенное сжатие сетки, что обусловлено, с одной стороны, постепенным ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к гидрофильным участкам макромолекул ПААГ, а с другой – конденсацией противоионов с полиионами, иммобилизованных в матрицу гидрогеля, в среде с низкой диэлектрической проницаемостью (рис. 6).

На рис. 7 показано влияние pH среды на поведение ПВПС. Для ПААГ/ПССН и ПААГ/ПДМДААХ степень набухания возрастает с ростом pH среды. Тогда как ПААГ/ПССН-ПДМДААХ, т.е. нейтральная сетка ПААГ, в объем которой

иммобилизован интерполиэлектролитный комплекс (ИПЭК), проявляет амфотерный характер и в нейтральной области имеет минимальную степень набухания. Тенденцию ПВПС к набуханию в сильноокислой и сильнощелочной областях можно объяснить частичным разрушением ИПЭК на отдельные полиэлектролитные компоненты.

Известно, что сорбция линейных полиэлектролитов, заряженным гидрогелем, сопровождается сжатием сетки за счет протекания интерполиэлектролитной реакции на межфазной границе гель–раствор. Результаты, представленные на рис. 8, подтверждают миграцию линейных полиэлектролитов анионного или катионного харак-

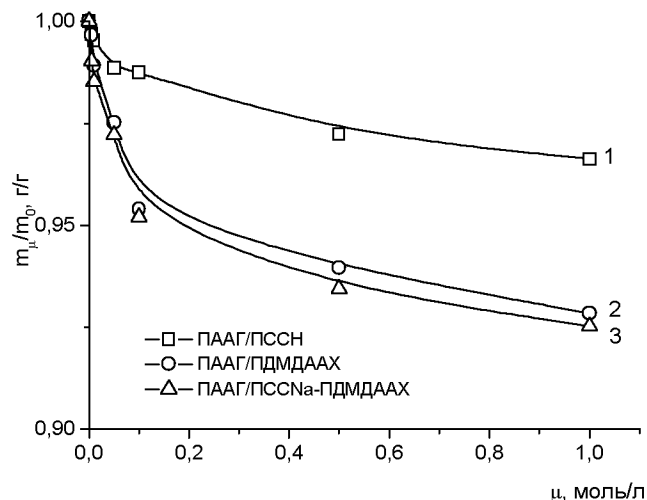


Рис. 5. Влияние ионной силы раствора на поведение ПAAГ/СССН (1), ПAAГ/ПДМДААХ (2) и ПAAГ/СССН-ПДМДААХ (3)

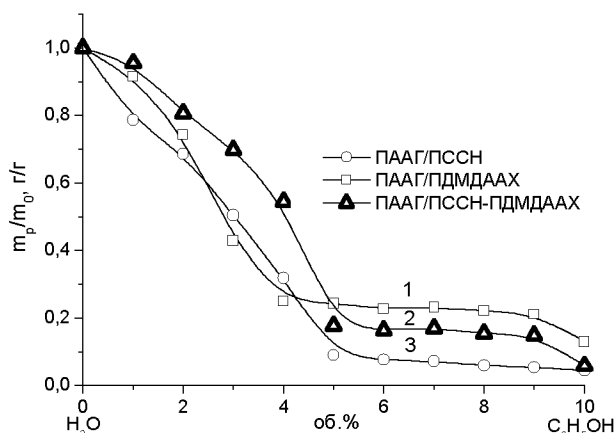


Рис. 6. Сжатие ПВПС в смеси вода-этанол: ПAAГ/ПДМДААХ (1), ПAAГ/СССН-ПДМДААХ (2), ПAAГ/СССН (3)

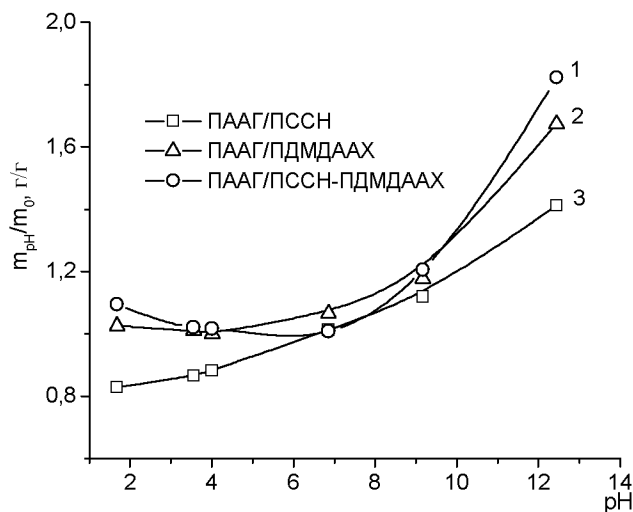


Рис. 7. Влияние pH среды на относительное набухание ПВПС: 1 – ПAAГ/СССН-ПДМДААХ, 2 – ПAAГ/ПДМДААХ, 3 – ПAAГ/СССН

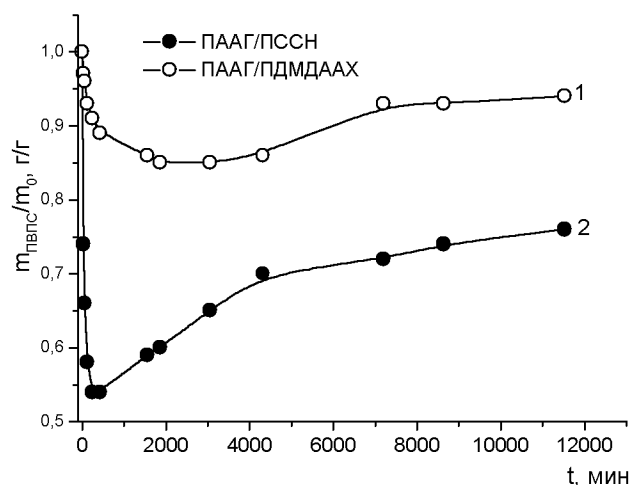


Рис. 8. Изменение относительной степени набухания ПВПС в результате диффузии в объем ПAAГ/ПДМДААХ линейного СССН (1) и в объем ПAAГ/СССН линейного ПДМДААХ (2)

тера в объем гидрогеля, содержащего линейные полиэлектролиты противоположного заряда. Диффузия анионного полиэлектролита – СССН и последующее его комплексообразование с катионным полиэлектролитом – ПДМДААХ, иммобилизованным в объем ПAAГ, приводит к постепенному сжатию сетки. Резкое сжатие сетки за относительно короткий промежуток времени имеет место для взаимодействующей системы ПAAГ/СССН и ПДМДААХ. Различие в степени сжатия ПВПС, по-видимому, связано с длиной цепи взаимодействующих макромолекул или степенью их полимеризации. Относительно корот-

кие цепи ПДМДААХ с молекулярной массой  $1 \cdot 10^5$  или степенью полимеризации  $n=150$  диффундируют в сетку ПAAГ/СССН эффективнее, чем длинноцепная молекула СССН ( $n=1500$ ) в объем ПAAГ/ПДМДААХ. Последующее набухание может быть связано с дополнительной сорбцией полиэлектролитов в объем ПВПС, приводящей к растягиванию сетки за счет электростатического отталкивания иммобилизованных полиэлектролитных цепей.

Таким образом, синтезированы полувзаимопроникающие сетки (ПВПС) на основе нейтральной полиакриламидной сетки, в объем которой

иммобилизованы анионные или катионные полиэлектролиты линейной структуры и продукты их взаимодействия – интерполиэлектролитные комплексы. Степени набухания ПВПС в равновесно-набухшем состоянии составляют  $12 \pm 1$  г/г. Установлено, что диффузия воды в объем ПВПС не подчиняется закону Фика и протекает по релаксационно-контролируемому механизму. ПВПС, за исключением ПААГ/ПССН, в кислой и щелочной области имеют тенденцию к набуханию, а ПВПС, содержащий ИПЭК, в кислой и щелочной области проявляет полиэлектролитный, а в нейтральной среде – амфотерный характер. ПВПС в смеси вода-ацетон (этанол) и с увеличением ионной силы раствора сжимаются. Диффузия линейных полиэлектролитов в ПВПС, в матрицу которой иммобилизованы полиэлектролиты противоположного заряда, приводит к сжатию объема сетки за счет образования ИПЭК. Показано, что ПДМДААХ более эффективно диффундирует в матрицу ПААГ/ПССН, чем ПССН в объем ПААГ/ПДМДААХ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Sperling L. H.* Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. N. Y.: Plenum Press, 1981.
2. *Peppas N.A., Zhang J.* Interpenetrating Polymeric Networks // *Encycl. Biomater. Biomed. Eng.* 2006. P. 1-9.
3. *Kudaibergenov S.E., Nurgalieva D.E., Bekturov E.A.* Study of polyampholyte hydrogels and interpenetrating polyelectrolyte networks based on 4-(but-3-en-1-ynyl)-1-methylpiperidin-4-ol // *Macromol. Chem. Phys.* 1994. V. 195. P. 3033-3038.
4. *Tanaka Y., Gong J.P., Osada Y.* Novel hydrogels with excellent mechanical performance // *Prog. Polym. Sci.* 2005. V. 30. P. 1-9.
5. *Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y.* Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 1155-1158.
6. *Nakayama A., Kakugo A., Gong J.P., Osada Y., Takai M., Erata T., Kawano S.* High mechanical strength double-network hydrogel with bacterial cellulose // *Adv. Funct. Mater.* 2004. V. 14. P. 1124-1128.
7. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Prevysh V.A.* Active transport of linear polyions in oppositely swollen polyelectrolyte networks // *Makromol. Chem.* 1989. V. 190. P. 2211-2216.
8. *Кабанов В.А.* Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // *Успехи химии.* 2005. Т. 74(1). С. 5-23.
9. *Ibraeva Zh.E., Hahn M., Jaeger W., Laschewsky A., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E.* Swelling behavior and complex formation ability of ternary amphoteric gels based on allylamine derivatives and maleic acid // *Macromol. Mater. Eng.* 2005. V. 290. P. 769-777.
10. *Ogawa Y., Ogawa K., Kokufuta E.* Swelling-shrinking behavior of a polyampholyte gel composed of positively charged networks with immobilized polyanions // *Langmuir.* 2004. V. 20. P. 2546-2552.
11. *Ogawa K., Sato S., Kokufuta E.* Formation of intra- and interparticle polyelectrolyte complexes between cationic nanogel and strong polyanion // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 4830-4836.
12. *Zhang Y.X., Wu F.P., Li M.Zh., Wang E.J.* pH switching "on-off" semi-IPN hydrogel based on crosslinked poly(acrylamide-co-acrylic acid) and linear polyallylamine // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 7695-7700.
13. *Mohan Y.M., Dickson J. P., Geckeler K. E.* Swelling and diffusion characteristics of novel semi-interpenetrating network hydrogels composed of poly[(acrylamide)-co-(sodium acrylate)] and poly[(vinylsulfonic acid) sodium salt] // *Polym. Intern.* 2006. V. 56(2). P. 175-185.
14. *Dukjoon Kim, Kinam Park* Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 189-196.
15. *Светличный Д.С., Кудайбергенев С.Е.* Синтез и исследование полувзаимопроникающих систем гидрогелевой линейный полимер. Сообщение 1. Гидрогель поли(акриламид-со-акриловая кислота)/полиэтиленимин // *Вестник СГУ.* 2006. № 4. С. 160-165.
16. *Сигитов В.Б., Кудайбергенев С.Е., Хаиров Г.Б.* Гидрогели для очистки внутренней поверхности магистральных нефтепроводов // *Вестник СГУ.* 2006. № 4. С. 19-23.
17. *Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A.* Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels for protein delivery // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. P. 1606-1613.

## Резюме

Жартылай өзарасіңірілетін тор (ЖӨСТ) негізінде полиакриламид гидрогелі және анионды (катионды) полиэлектролит, сондай-ақ интерполиэлектролитті комплекс синтезделді. ЖӨСТ ісіну дәрежесі тепе-теңдік ісіну жағдайы бойынша  $12 \pm 1$  г/г құрайды. ЖӨСТ ісінуі мен жырылуының pH-ортасына, ерітіндінің иондық күшіне, су-ацетон (этанол) еріткіштерінің құрамына тәуелділігі зерттелді. ЖӨСТ көлеміндегі су диффузиясы релаксациялы-бақыланатын механизм бойынша өтетіндігі көрсетілді.

## Summary

Semi-interpenetrating polymer networks (SIPNs) based on polyacrylamide hydrogels and anionic (cationic) polyelectrolyte as well as interpolyelectrolyte complex were synthesized. Swelling degrees of SIPNs were equal to  $12 \pm 1$  g/g. Swelling and deswelling characteristics of SIPNs were studied as a function of pH, ionic strength and water-acetone (ethanol) solvent mixture. It was shown that the diffusion of water into the SIPNs volume proceeds via relaxation-controlled mechanism.

УДК 541.64+678.744

Семипалатинский государственный университет им. Шакарима,  
г. Семипалатинск;

Институт полимерных материалов  
и технологий, г. Алматы

Поступила 3.02.07г.