

УДК 541.64:542.952:544.77

*Т.Т. Алексєєва, Н.В. Ярова***ТЕМПЕРАТУРО- ТА рН-ЧУТЛИВІ ГІДРОГЕЛІ ПОСЛІДОВНИХ Ті-ВМІСНИХ  
ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК****Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ, Україна**

Синтезовано гідрогелі послідовних Ті-вмісних взаємопроникних полімерних сіток на основі гідрофільних сітчастих поліуретанів з різною молекулярною масою поліетиленгліколів та Ті-вмісного кополімеру, що синтезований на основі 2-гідроксиетилметакрилату та ізопропоксиду титану. Склад послідовних взаємопроникних полімерних сіток визначався ступенем рівноважного набрякання поліуретанів сітки у 2-гідроксиетилметакрилату та Ті-вмісному комономері. Встановлено, що із підвищенням значень середньої молекулярної маси поліуретанової сітки, вміст другого компонента взаємопроникних полімерних сіток зростає. Показано, що одержані високочутливі гідрогелі Ті-вмісних взаємопроникних полімерних сіток реагують на зміни температури і рН. Дані фактори значно змінюють рівноважний вміст води у гідрогелях. Методом диференційної скануючої калориметрії визначено фазові переходи, що характерні для зв'язаної та вільної води, що входить у гідрогелі поліуретанів, взаємопроникних полімерних сіток та Ті-вмісних взаємопроникних полімерних сіток. Одержані результати показують, що вміст зв'язаної води та ступінь її зв'язування з компонентами взаємопроникних полімерних сіток залежать як від хімічної будови сітки, так і від другого полімерного компонента, який входить до складу взаємопроникних полімерних сіток, полярності макромолекул та їх гідрофільності, а також від розмірів комірок гідрогелів. Незалежно від природи другого полімерного компонента спостерігається загальна для всіх взаємопроникних полімерних сіток тенденція – при збільшенні значень середньої молекулярної маси відрізків макромолекул між вузлами зшивки для поліуретанової матричної сітки загальний вміст води зростає.

**Ключові слова:** Ті-вмісні взаємопроникні полімерні сітки, гідрофільні поліуретани, Ті-вмісний комономер, ступінь рівноважного набухання, рН середовища.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2021-136-3-42-49

**Вступ**

Полімерні гідрогелі – це особливий клас полімерів, що володіють високим рівноважним набуханням у воді та водних розчинах. Вони є хімічно (або фізично) зшитими гідрофільними полімерами нейтральної або іоногенної природи з високою термодинамічною спорідненістю до води. Полімерні гелі використовуються в багатьох галузях: хімічній інженерії, медицині, фармакології, харчовій промисловості, сільському господарстві. Дослідження полімерних гідрогелів показали ефективність їх застосування у різноманітних призначеннях, а саме: як суперабсорбенти для очищення води та нафти, носії лікарських форм, системи контрольованого до-

зування ліків, штучних замінників шкіри та багато іншого. Зростання інтересу до полімерних гідрогелів є закономірним, оскільки дає змогу одержувати матеріали на основі одного і того ж полімеру з різноманітним набором властивостей, які можна регулювати у відповідності до потреби та галузей застосування. Крім того, гідрогелеві полімери можуть служити матрицею для введення в них лінійних або сітчастих полімерів з одержанням гідрофільних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), в яких властивості компонентів будуть визначатися густиною зшивки і, відповідно, ступенем набухання. Серед широкого спектру відомих ВПС значний інтерес становлять також водопоглинаючі

гібридні системи. На сьогоднішній день різні модифікації діоксиду титану є перспективними компонентами у гібридних композитах, внаслідок їх фотокаталітичної активності, низької собівартості та нетоксичності, що відкриває широкі можливості застосування таких матеріалів в медицині та в різних галузях промисловості [1]. Крім того, Ti-вмісні полімерні гідрогелі виявляють значну антибактеріальну активність з кишковою паличкою та золотистим стафілококком як бактеріальними моделями. Антибактеріальна активність полімерних нанокompозитних гідрогелів на основі карбоксиметил хитозану, полівинилового спирту та нано-TiO<sub>2</sub> частинок була продемонстрована методом антибактеріального кола, методом підрахунку пластин у роботі [1]. Авторами [2] показано, що для одержання полімерного композиту з антимікробними властивостями для медичних та санітарних цілей частинки нанорозмірного діоксиду титану були включені в матрицю поліпропілену медичного класу з різним вмістом наповнювача.

Внаслідок специфічної природи полімерних гідрогелів особливу увагу викликають так звані «розумні» матеріали [3]. В дослідженні «розумних» гідрогелевих матеріалів основна увага сконцентрована на їх здатності до зворотного набухання у відповідь на зовнішню дію, таку як рН, природа і склад розчинників, температура, іонна концентрація, електричне поле. Широке використання полімерних гідрогелів у фармацевтичній технології та біотехнології пов'язано з тим, що вони можуть реагувати на фізичні або хімічні зміни оточуючого середовища, такі як рН, температура, іонна сила, електричне та магнітне поле [4]. В останні роки ці гідрогелі використовували як матеріали для контрольованого вивільнення ліків, іммобілізації ферментів і клітин, конструювання штучних органів, контактних лінз та покриття ран.

Важливим параметром гідрогелів є кількість сорбованої води, а її характеристики змінюються в залежності від структури полімерної матриці. Визначення вмісту вільної і зв'язаної води в гідрогелі надає певну інформацію про структурні особливості самої матричної сітки [5]. Метод диференційної скануючої калориметрії (ДСК) дозволяє фіксувати термодинамічні показники процесу плавлення/замерзання замороженої, тобто вільної води. Оскільки зв'язана вода через значні сили взаємодії з полімером зазнає істотних змін своєї структури, така вода не має фазових переходів, під час яких відбувалося б виділення або поглинання енергії, яке

можна зафіксувати методом ДСК [6]. Таким чином, дослідження стану води в гідрогелях може надати певну інформацію про вплив просторових обмежень, які накладаються полімерною сіткою, на фізичні властивості гелю.

Метою даної роботи є вивчення динаміки набухання температуро- та рН-чутливих титанвмісних полімерних гідрогелів та дослідження особливостей сорбованої води при використанні метода ДСК.

#### *Методика експерименту*

##### *Матеріали*

Ізопропоксид титану (Ti(OPr)<sub>4</sub>) (97%, Aldrich) з молекулярною масою ММ=284.

Поліетиленгліколь (ПЕГ) (Aldrich) з ММ=4500, 6000, 10000 сушили до залишкового тиску P=1–3 мм рт.ст. та T=(80±5)°C протягом 4 годин у потоці сухого аргону безпосередньо перед синтезом.

Толуїлендіізоціанат (ТДІ) (84,9%, Merck). Суміш ізомерів 2,4- та 2,6- у співвідношенні 80/20 мас.%. Очищували перегонкою у вакуумі (до залишкового тиску P=1–3 мм рт.ст., T<sub>кип</sub>=78–80°C). Використовували щойно перегнаним.

Триметилпропан (ТМП) (99%, Merck). Сушили до залишкового тиску P=1–3 мм рт.ст. та T=40°C протягом 5 годин. Використовували висушеним.

2-гідроксietилметакрилат (ГЕМА) (99,3%, Merck) з ММ=130,14 г/моль; ρ=1,082 г/см<sup>3</sup> (за 20°C). Використовували без додаткової оброблення.

2,2-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН) з ММ=164,21 г/моль. Очищували методом перекристалізації в етанолі. Температура плавлення 102–104°C.

##### *Синтез*

Гідрогелі послідовних взаємопроникних полімерних сіток та Ti-вмісних ВПС (Ti-ВПС) були одержані в дві стадії. На першій стадії було синтезовано зразки гідрофільних сітчастих поліуретанів (ПУ) на основі поліетиленгліколів (ПЕГ) з різною ММ (4500, 6000, 10000), 2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанату (співвідношенні 80/20 мас.%) та триметилпропану, як зшиваючого агенту. На другій стадії в ПУ вводили другий компонент. Введення здійснювали шляхом рівноважного набрякання ПУ сітки як у 2-гідроксietилметакрилаті (ГЕМА) для вихідних ВПС, так і у титанвмісному комономері (Ti-КМ) для Ti-вмісних ВПС. Титанвмісний комономер отримували на основі ізопропоксиду титану (Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>) та ГЕМА при співвідношенні ГЕМА/Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>, рівному 16/1 (у моль). Для по-

дальшої полімеризації ГЕМА та Тi-КМ у складі ВПС і Тi-ВПС був використаний ініціатор – 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрилу (АІБН) з концентрацією 0,025 моль/л, який вводився у мономер та комономер. Полімеризацію здійснювали при температурі 65°C (10 год) і 100°C (5 год) до повного завершення реакції (контроль ІЧ-спектроскопією).

Утворення Тi-вмісного кополімеру на основі ГЕМА та ізопропоксиду титану підтверджується ІЧ-спектроскопією та піролітичною мас-спектрометрією (рис. 1, 2). Характерною особливістю ІЧ-спектра Тi-КП (рис. 1) порівняно зі спектром вихідного ПГЕМА є поява нової смуги з максимумом при 1101 см<sup>-1</sup> ( $\nu$  Тi–O–С груп), яка перекривається смугою 1157 см<sup>-1</sup> ( $\nu$  –С–O–). Ця смуга пов'язана з утворенням у кополімері груп Тi–O–CH<sub>2</sub>–, що підтверджується також появою в спектрі кополімеру широкої смуги з максимумом при 617 см<sup>-1</sup>, яка пов'язана з валентними коливаннями O–Ti–O– зв'язків. Здійснені <sup>1</sup>H ЯМР дослідження підтвердили дані ІЧ-спектральних досліджень і показали, що в результаті обмінної реакції між алкоксигрупами Тi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> та гідроксильними групами ГЕМА утворюється суміш Тi-КМ з різним ступенем заміщення ізопропоксидних груп Тi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>.

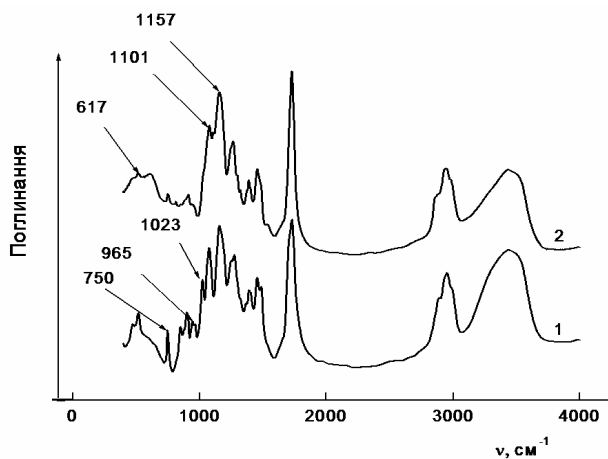


Рис. 1. ІЧ-спектри полімерів: 1 – ПГЕМА; 2 – Тi-КП складу ГЕМА/Тi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>=4/1 (моль)

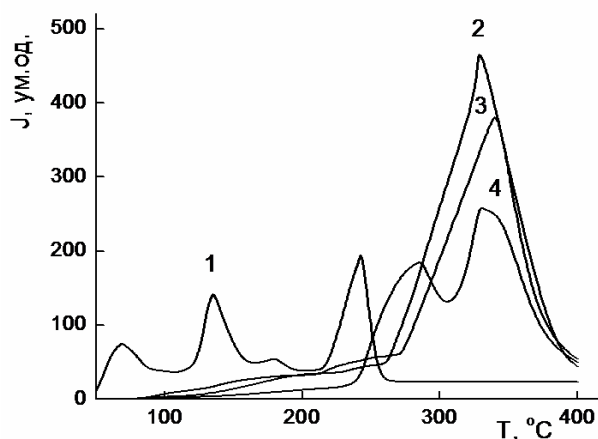


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму (J) виділення летких продуктів при піролізі: 1 – Тi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>; 2 – ПГЕМА; 3 – Тi-КП складу ГЕМА/Тi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>=16/1 (моль); 4 – Тi-КП складу ГЕМА/Тi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>=4/1 (моль)

Дослідження, проведені методом піролітичної мас-спектрометрії, підтверджують, що при утворенні Тi-КП ізопропоксид титану повністю реагує з ГЕМА, на що вказує відсутність іонних фрагментів і піків розкладу, характерних для Тi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> на термограмах Тi-КП (рис. 2, криві 3, 4).

Опис синтезу та особливостей утворення послідовних Тi-ВПС наведено у [7].

#### Методи

Для характеристики вихідних ПУ сіток визначали середню молекулярну масу відрізків макромолекул між вузлами зшивання ( $M_c$ ) (табл. 1), а також ефективну густину зшивання  $\nu_e/V$  за методом Флорі-Ренера [8] та розміри комірок гідрогелів,  $\xi$ , Å [9].

Із зростанням молекулярної маси ПЕГ від 4500 до 10000 спостерігається збільшення значень  $M_c$ . При цьому треба відмітити, що експериментально визначені значення  $M_c$  значно вище теоретичних, а значення  $\nu_e/V$  нижче теоретичних (табл. 1), що вказує на високу дефектність полімерної сітки та узгоджується з літературними даними [10].

Вміст другого компонента у ВПС визначали гравіметрично, використовуючи наступне

Таблиця 1

Параметри гідрофільних ПУ сіток, визначені за методом Флорі у толуолі

Зразок	$\rho_{\text{ПУ}}$ , г/см <sup>3</sup>	$M_{c \text{ т}}$ , г/моль	$\nu_e/V_{\text{т}} \cdot 10^3$ , моль/см <sup>3</sup>	Q	$\chi_{12}$	$M_{c \text{ експ}}$ , г/моль	$\nu_e/V_{\text{експ}} \cdot 10^3$ , моль/см <sup>3</sup>	$\xi$ , Å
ПУ-4500	1,228	4940	0,249	2,485	0,499	6280	0,196	64
ПУ-6000	1,227	6440	0,191	4,805	0,429	14800	0,083	117
ПУ-10000	1,230	10440	0,118	6,105	0,420	22300	0,055	153

рівняння [11]:

$$C_k(\%) = \frac{m_{\text{ВПС}} - m_{\text{ПУ}}}{m_{\text{ВПС}}} \cdot 100\%,$$

де  $C_k$  – вміст другого компонента, %;  $m_{\text{ВПС}}$ ,  $m_{\text{ПУ}}$  – маса зразків ВПС або Тi-ВПС та ПУ, відповідно.

Ступінь набрякання  $\alpha(\%)$  та рівноважний вміст води в гелях EWC(%) для ПУ, ВПС та Тi-вмісних ВПС при різних температурах у воді та у розчинах з різним рН визначали гравіметрично за наступними співвідношеннями [11]:

$$\alpha(\%) = \frac{m - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \cdot 100,$$

$$\text{EWC}(\%) = \frac{m - m_{\text{сух}}}{m} \cdot 100,$$

де  $m$  та  $m_{\text{сух}}$  – маса набряклих у воді та вихідних сухих зразків ПУ, ВПС, Тi-ВПС, відповідно.

Методом ДСК визначали фазові переходи, що характерні для зв'язаної та вільної води, що входить в гідрогелі ПУ, ВПС та Тi-ВПС у температурному інтервалі від  $-50^\circ\text{C}$  до  $+50^\circ\text{C}$ . Вміст вільної води, яка входить в гідрогелі ПУ, ВПС та Тi-ВПС, а також вміст зв'язаної замороженої води визначали за співвідношенням ендотермічного піка плавлення замороженої води в набряклих гідрогелях ( $Q_{\text{endo}}$ ) до площі ендотермічного піка плавлення льоду ( $Q_f=334$  Дж/г). Вміст зв'язаної незамороженої води  $W_b(\%)$  визначали за наступними рівняннями [12]:

$$W_b(\%) = W_t - (W_f + W_{fb}) = W_t - (Q_{\text{endo}}/Q_f) \cdot 100,$$

де  $W_b$  – вміст зв'язаної (незамерзаючої) води (%);  $W_f$ ,  $W_{fb}$  – вміст вільної і проміжно-зв'язаної води, відповідно;  $W_t$  – рівноважний вміст води, %.

#### Результати дослідження та їх обговорення

При синтезі послідовних Тi-ВПС на основі ПУ та Тi-вмісного кополімеру утворюються тривимірні сітчасті структури з включенням фрагментів ( $-\text{TiO}_2-$ ) у полімерний ланцюг ПГЕМА. Склад синтезованих послідовних ВПС визначається ступенем рівноважного набрякання ПУ сітки у ГЕМА та Тi-КМ при варіюванні вмісту Тi-компонента. Одержані результати показують, що вміст другого компонента у ВПС та Тi-ВПС зростає з підвищенням значень  $M_c$  ПУ сітки (табл. 2). Якщо вміст ПГЕМА у ВПС змінюється від 83,9 до 90,0% в залежності від значень  $M_c$  ПУ сітки, то вміст кополімеру у Тi-ВПС зменшується та змінюється від 79,0 до 87,7%. Це пов'язано з об'ємною структурою Тi-комонімеру, що впливає на ступінь рівноважного набрякання ПУ сітки в останньому.

З результатів дослідження параметрів водо набрякання ПУ на основі ПЕГ з різною ММ видно, що із зростанням молекулярної маси ПЕГ від 4500 до 10000 спостерігається збільшення розмірів комірок гідрогелів ( $\xi$ ) (табл. 1) а також зростає ступінь рівноважного набрякання ( $\alpha$ ) у воді. Така закономірність спостерігається при всіх температурах, при яких проводилося набрякання. Однак, при зростанні температури набрякання спостерігається зменшення ступеня набухання ПУ у воді (табл. 2). Дані таблиці показують, що для ПУ гелів (ПУ-4500, ПУ-6000, ПУ-10000) високий ступінь рівноважного набрякання при  $20^\circ\text{C}$ , який знижується при підвищенні температури ( $60^\circ\text{C}$  на 20–28%). Таким чином, на параметри водопоглинання ПУ значно впливає температура, при якій відбувається

Таблиця 2

Склад, ступінь рівноважного набухання та рівноважного вмісту води для ПУ, ВПС та Тi-вмісних ВПС при різних температурах та Тi-вмісних ВПС

Зразок	ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)$ , мас.%	$\alpha$ , %	EWC, %	$\alpha$ , %	EWC, %	$\alpha$ , %	EWC, %
		температура набрякання $20^\circ\text{C}$	температура набрякання $20^\circ\text{C}$	температура набрякання $40^\circ\text{C}$	температура набрякання $40^\circ\text{C}$	температура набрякання $60^\circ\text{C}$	температура набрякання $60^\circ\text{C}$
ПУ-4500	100/0/0	410,0	80,5	404,0	79,5	330,0	76,4
ПУ-6000	100/0/0	644,0	86,5	630,7	85,2	486,5	83,6
ПУ-10000	100/0/0	991,3	91,0	732,5	88,0	723,0	87,5
ПУ-4500/ПГЕМА	16,1/83,9/0	98,5	49,6	74,1	43,0	72,7	42,1
ПУ-6000/ПГЕМА	12,6/87,4/0	123,0	55,4	90,2	47,3	80,3	44,5
ПУ-10000/ПГЕМА	10,0/90,0/0	141,5	58,5	91,25	47,7	92,2	48,0
ПУ-4500/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)$	21,03/75,53/3,47	84,0	44,8	75,8	43,1	63,5	41,2
ПУ-6000/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)$	17,46/78,93/3,61	103,0	50,2	75,4	43,0	75,6	43,0
ПУ-10000/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)$	12,28/83,90/3,82	136,5	57,4	80,3	44,5	77,0	43,5

ся набухання: з її підвищенням розміри комірок гелів зменшуються, що характерно для всіх зразків ПУ, тобто відбувається контракція гелів.

З результатів досліджень впливу температури на параметри набрякання гідрогелів ПУ впливає висновок про велике значення в цих процесах гідрофобних взаємодій всередині ПУ. Згідно з сучасним уявленням [13], гідрофобні взаємодії (які супроводжуються також зміною структури води біля неполярних груп), тісно пов'язані з тепловим рухом молекул і підсилюються зі зростанням температури. До можливих факторів впливу можна також віднести руйнування тривимірної структури води, яка забезпечує комплекс її унікальних властивостей, зростання температури вище 50°C через зростання молекулярно-теплого руху молекул води [13].

При дослідженні впливу температури на процес набухання ВПС та Тi-вмісних ВПС встановлено, що ступінь набухання із підвищенням температури значно зменшується для цих рядів полімерних гідрогелів, але зберігається симбатна залежність при збільшенні значень  $M_c$  ПУ матричної сітки при досліджених температурах (табл. 2).

Для гелів вихідних ВПС та Тi-вмісних ВПС спостерігається значно менший рівноважний вміст води порівняно до гідрогелів вихідних ПУ сіток (табл. 2). Умови синтезу ВПС, вірогідно, сприяють утворенню компактної конформації ПГЕМА, яка заповнює внутрішньосіткове середовище, в результаті чого зменшуються розміри комірок гідрогелів і значно ускладнюється дифузія молекул води всередину такої щільної структури. При цьому при підвищенні температури з 20°C до 60°C ступінь рівноважного набрякання знижується на 27–35% для гелів вихідних ВПС та на 25–44% для гелів Тi-вмісних ВПС. Вірогідно, енергія фізичної взаємодії макромолекул з молекулами розчинника є набагато меншою, ніж енергія взаємодії макромолекул між собою. З підвищенням температури зменшується зв'язування води через зростання енергії руху макромолекул, що і обумовлює контракцію гідрогелю.

Вказані фактори змінюють конформацію ланцюгів макромолекул між вузлами зшивань на більш щільну, що, в свою чергу, спричиняє контракцію гелю. Температурні переходи таких гідрогелів типові для полімерних систем з нижньою температурою розчинення (НКТР) у воді [13]. Негативна залежність поглинання води при підвищенні температури свідчить про те, що ПУ гелеві системи мають типову НКТР.

Аналогічні результати отримані в роботі [14] для термочутливих поліуретанових гідрогелів на основі поліетиленгликолей та полікапролактону. З підвищенням температури від 4 до 45°C знижується ступінь рівноважного набухання для ПУ гелів з вмістом ПЕГ від 89,0 до 67,0.

Відомо, що гідрогелі, які чутливі до рН, зазвичай містять кислоти ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ , тощо) або основні ( $\text{R}-\text{NH}_2$ ,  $\text{R}_2-\text{NH}$ , тощо) іоногенні функціональні групи, які віддають або приймають протони у відповідь на зміну кислотності навколишнього середовища в межах побічних груп та зшивання. У цій ситуації змінюється рН вздовж порогу  $pK_a$  полімеру, що викликає швидку зміну чистого заряду і гідродинамічний об'єм полімерних ланцюгів.

Отримані експериментальні результати показують, що ступінь рівноважного набухання для трьох рядів полімерних гідрогелів залежать від рН середовища (табл. 3). При цьому при зменшенні рН від 9,18 до 1,68 спостерігається підвищення як ступеня рівноважного набрякання, так і відповідно, рівноважного вмісту води для ПУ, вихідних та Тi-вмісних ВПС. Ступінь рівноважного набрякання ПУ гелів підвищується на 10–25% при зміні рН від лужного до кислого середовища, при цьому для гелів ВПС та Тi-ВПС спостерігається підвищення  $\alpha$  на 10–15%. Також зберігається симбатна залежність при збільшенні значень  $M_c$  ПУ матричної сітки для трьох рядів полімерних гідрогелів при досліджених рН (табл. 3). Ймовірно, якщо рН знижується, концентрація іонів водню в навколишньому середовищі збільшується, і це викликає протонізацію найбільш функціональної уретанової групи, що дозволяє ПУ поглинати більше води в кислих середовищах і в результаті викликає більший ступінь набрякання.

При дослідженні стану води в гідрогелях на основі вихідних ПУ виявлено, що зі збільшенням значень  $M_c$  ПУ сітки (табл. 4) зростає загальний вміст води від 80,5 до 91,0% та збільшується вміст вільної води від 24,0 до 39,6%. При цьому присутня міжфазна (проміжково-зв'язана) вода, пік плавлення якої чітко проявляється нижче 0°C (в даному випадку спостерігається пік плавлення води в інтервалі  $-1,5-0^\circ\text{C}$  (рис. 3), а її частка складає 0,6–3,7% (табл. 4). Плавлення води нижче 0°C (або депресія температури замерзання при охолодженні гідрогелю) зумовлене існуванням пор невеликого радіуса, властивості води в яких прирівнюються до властивостей рідин в капілярах [6]. Для всіх вихідних ПУ сіток характерна наявність зв'язаної

Таблиця 3

Склад, ступінь рівноважного набрякання та рівноважного вмісту води для ПУ, ВПС та Тi-вмісних ВПС у буферних розчинах з різним рН

Зразок	ПУ/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> -), мас.%	α, %		EWC, %		α, %		EWC, %	
		рН 1,68		рН 6,86		рН 9,18			
ПУ-4500	100/0/0	437,8	81,4	389,4	79,6	329,4	76,4		
ПУ-6000	100/0/0	686,0	87,3	642,0	86,7	620,0	86,1		
ПУ-10000	100/0/0	951,1	90,5	838,6	89,3	742,6	88,1		
ПУ-4500/ПГЕМА	16,1/83,9/0	98,3	49,6	97,1	49,3	96,4	49,1		
ПУ-6000/ПГЕМА	12,6/87,4/0	117,5	54,0	112,9	53,0	106,4	51,5		
ПУ-10000/ПГЕМА	10,0/90,0/0	133,0	57,1	128,3	56,2	113,4	53,1		
ПУ-4500/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> -)	21,03/75,53/3,47	91,5	47,8	86,0	46,2	79,7	44,3		
ПУ-6000/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> -)	17,46/78,93/3,61	97,2	50,2	91,5	47,8	85,5	46,0		
ПУ-10000/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> -)	12,28/83,90/3,82	102,1	50,5	98,7	49,4	94,6	48,6		

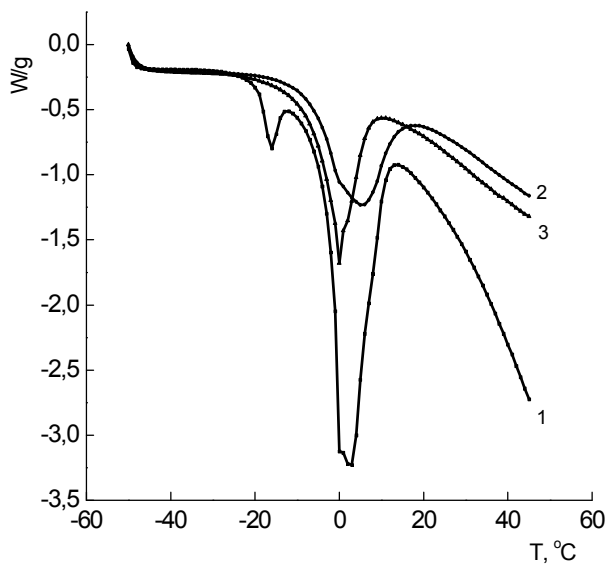


Рис. 3. ДСК рівноважно набряклих у воді зразків:  
1 – ПУ-6000; 2 – ПУ-6000/ПГЕМА;  
3 – ПУ-6000/ПГЕМА/(-TiO<sub>2</sub>-)

води, присутність якої зумовлена, напевне, утворенням гідратної оболонки з фрагментами молекул ПЕГ, етерний кисень мономерної лан-

ки якого, може асоціюватися з трьома молекулами води [15]. При цьому зі збільшенням значень  $M_c$  ПУ сітки зменшується вміст зв'язаної води від 55,9 до 45,8%, що пов'язано з розміром комірок. Для гелів ПУ-6000 та ПУ-10000 на термограмах (рис. 3, крива 1) спостерігається ще один тип води – зв'язана замерзаюча або тригідратна, яка плавиться при температурі від  $-16$  до  $-12^\circ\text{C}$  [15].

Дослідження стану води всередині набухлих гелів ВПС складу ПУ/ПГЕМА показали значно менший рівноважний вміст води порівняно до гідрогелів вихідних ПУ сіток (табл. 4), що пов'язано з взаємопроникненою структурою утворених ВПС. При цьому загальний вміст води зростає симбатно значенням  $M_c$  ПУ сітки (табл. 4). Для всіх зразків ВПС характерна присутність міжфазної води, вміст якої складає 0,6–7,4% (табл. 4). Вміст зв'язаної незаморожуваної води значно більший, ніж вміст вільної води, в результаті утворення сильних специфічних зв'язків між макромолекулами ПГЕМА і ПЕГ у воді. Це робить додатковий внесок в щільність сітки, що ускладнює дифузію води всередину гідрогелю.

Для гелів Тi-ВПС також характерна при-

Таблиця 4

Характеристики сорбованої води гідрогелями вихідних ПУ сіток, ВПС та Тi-вмісних ВПС на їх основі

Зразок	ПУ/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> -), мас.%	ПУ/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> -), мас.%	EWC, %	$W_f$ , %	$W_{fb}$ , %	$W_b$ , %	$W_{b,трнг}$ , %
ПУ-4500	–	100/0/0	80,5	24,0	0,6	55,9	–
ПУ-6000	–	100/0/0	86,5	28,9	3,1	52,2	2,3
ПУ-10000	–	100/0/0	91,0	39,6	3,7	45,8	1,9
ПУ-4500/ПГЕМА	–	16,1/83,9/0	49,6	7,9	7,4	34,3	–
ПУ-6000/ПГЕМА	–	12,6/87,4/0	55,4	17,4	0,6	37,4	–
ПУ-10000/ПГЕМА	–	10,0/90,0/0	58,5	18,3	3,9	36,3	–
ПУ-4500/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> -)	16/1	21,03/75,53/3,47	44,8	6,1	5,5	33,2	–
ПУ-6000/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> -)	16/1	17,46/78,93/3,61	50,2	9,2	7,4	33,6	–
ПУ-10000/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> -)	16/1	12,28/83,90/3,82	57,4	30,1	7,8	19,5	–

сутність трьох типів води. Дані табл. 4 показують, що загальний вміст води, як і для ПУ підвищується зі збільшенням значень  $M_c$  ПУ сітки, при цьому значення EWC незначно відрізняються від значень, характерних для зразків ВПС. Однак, як показують дані табл. 4, при введенні титану у склад ВПС спостерігається перерозподіл вмісту різних типів сорбованої води відносно вихідних ВПС. Так, вміст вільної та міжфазної води підвищується зі збільшенням  $M_c$  ПУ сітки, а вміст зв'язаної незамороженої води зменшується із збільшенням  $M_c$  ПУ сітки від 33,2 до 19,5%. При цьому для гелів ПУ-4500/ПГЕМА/(-TiO<sub>2</sub>-) та ПУ-6000/ПГЕМА/(-TiO<sub>2</sub>-) вміст зв'язаної незамороженої води у 5,4 та 3,6 разів, відповідно, більше ніж вільної води, тоді як для гелів ПУ-10000/ПГЕМА/(-TiO<sub>2</sub>-), навпаки, вміст вільної води у 1,5 раз більше, ніж зв'язаної води, що вказує на значне зменшення фізичних міжмолекулярних зв'язків з полярними групами ВПС.

#### Висновки

Проведені дослідження показали, що одержані високочутливі гідрогелі Ti-вмісних ВПС реагують на зміни в оточуючому середовищі (температура та рН). Вплив цих факторів змінює ступінь рівноважного набухання гідрогелів, але зберігається симбатна залежність при збільшенні значень  $M_c$  ПУ сітки при досліджених температурах та рН. Показано, що вміст зв'язаної води та ступінь її зв'язування з компонентами ВПС залежать як від хімічної будови сітки, так і від другого полімерного компонента, який входить до складу ВПС, полярності макромолекул та їх гідрофільності, а також від розмірів комірок гідрогелів. Незалежно від природи другого полімерного компонента спостерігається загальна для всіх ВПС тенденція: при збільшенні значень  $M_c$  ПУ матричної сітки загальний вміст води зростає.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Photosensitive* antibacterial and cytotoxicity performances of a TiO<sub>2</sub>/carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogel by in situ radiation construction / Li Y.S., Han Y., Qin J.T., Song Z.Y., Cai H.H., Du J.F., et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2016. – Vol.133. – Article No. 44150.
2. *Antimicrobial* polymers – the antibacterial effect of photoactivated nano titanium dioxide polymer composites / Huppmann T., Yatsenko S., Leonhardt S., Krampe E., Radovanovic I., Bastian M., et al. // *AIP Conf. Proc.* – 2014. – Vol.1593. – P.440-443.
3. *Smart* carboxymethylchitosan hydrogels that have thermo- and pH-responsive properties / Rodkate N., Rutnakornpituk B., Wichai U., Ross G., Rutnakornpituk M. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – Vol.132. – Article No. 41505.
4. *Dual* pH- and temperature-responsive hydrogels with extraordinary swelling/deswelling behavior and enhanced mechanical performances / Huang S., Shen J., Li N., Ye M. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – Vol.132. – Article No. 41530.
5. *Preparation* and characterizations of interpenetrating polymer network hydrogels of poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate) / Kim S.J., Lee C.K., Kim I.Y., Hyeok A.K., Kim S.I. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – Vol.89. – P.258-262.
6. *Днодар С., Луцер Ф.* Измерение содержания связанной (незамерзающей) воды методом дифференциальной сканирующей калориметрии // *Вода в полимерах.* – Под ред. Роуланда С. – М.: Мир, 1984. – С.273-287.
7. *Мартынук И.С., Алексеева Т.Т.* Особенности кинетики образования последовательных взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана и органо-неорганического сополимера. // *Докл. НАН Украины.* – 2013. – № 10. – С.135-140.
8. *Conway B.E., Tong S.C.* Studies on polyoxypropylene glycols. Part III. Equilibrium swelling of crosslinked polyurethane elastomers // *J. Polym. Sci.* – 1960. – Vol.46. – P.113-127.
9. *Vajpai S.K., Johnson S.* Poly(acrylamide co maleic acid) hydrogels for removal of Cr(VI) from aqueous solutions, Part I: Synthesis and swelling characterization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol.100. – P.2759-2769.
10. *Лопатин В.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г.* Набухание полиакриламидных гелей медицинского назначения // *Высокомолекулярное соед. А.* – 2005. – Т.47. – № 7. – С.1187-1195.
11. *Water* and temperature response of semi-IPN hydrogels composed of chitosan and polyacrylonitrile / Kim S.J., Shin S.R., Lee S.M., Kim I.Y., Kim S.I. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – Vol.88. – P.2721-2724.
12. *Water* behavior of poly(vinyl alcohol)/poly(vinylpyrrolidone) interpenetrating polymer network hydrogels / Kim S.J., Park S.J., An K.H., Kim N.G., Kim S.I. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – Vol.89. – P.24-27.
13. *Мамытбеков Г.К., Бектуров Е.А.* Исследование набухания и комплексообразования гидрогелей. // *Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы.* – Алматы: TOO Print-S, 2007. – С.90-148.
14. *Fonseca L.P., Trinca R.B., Felisberti M.I.* Thermo-responsive polyurethane hydrogels based on poly(ethylene glycol) and poly(caprolactone): physico-chemical and mechanical properties // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2016. – Vol.133. – Article No. 43573.
15. *McNeill M.E., Graham N.B.* Properties controlling the diffusion and release of water-soluble solutes from poly(ethylene oxide) hydrogels 1. Polymer composition / *Polym. Biomater. Solution Interfaces Solids.* – 1995. – P.971-988.

Надійшла до редакції 06.01.2021

## TEMPERATURE- AND pH-SENSITIVE HYDROGELS OF SEQUENTIAL Ti-CONTAINING INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

T.T. Alekseeva\*, N.V. Iarova

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

\* e-mail: tatianalekseeva49@gmail.com

Hydrogels of sequential Ti-containing interpenetrating polymer networks based on hydrophilic cross-linked polyurethanes with different molecular weight of polyethylene glycols and Ti-containing copolymer were synthesized based on 2-hydroxyethyl methacrylate and titanium isopropoxide. The composition of sequential interpenetrating polymer networks was determined by the degree of equilibrium swelling of the polyurethane networks in 2-hydroxyethyl methacrylate and Ti-containing comonomer. It was established that the content of the second component of the interpenetrating polymer networks increases with increasing the average molecular weight value of the polyurethane network. It was shown that the obtained highly sensitive hydrogels of Ti-containing interpenetrating polymer networks react to the changes in the temperature and pH. These factors significantly change the equilibrium water content in the hydrogels. Differential scanning calorimetry allowed determining the phase transitions that are characteristic of bound and free water, which is a part of the hydrogel of polyurethanes, interpenetrating polymer networks and Ti-containing interpenetrating polymer networks. The results showed that the content of bound water and the degree of its binding to the components of the interpenetrating polymer networks depend on the chemical structure of the network, the nature of a second polymer component (which is a part of the interpenetrating polymer networks), the polarity and hydrophilicity of macromolecules, and the size of hydrogel cells. Regardless of the nature of the second polymer component, there is a general trend for all interpenetrating polymer networks: the total water content increases with increasing the average molecular weight of the polyurethane matrix networks.

**Keywords:** Ti-containing interpenetrating polymer networks; hydrophilic polyurethanes; Ti-containing comonomer; degree of equilibrium swelling; pH of a medium.

### REFERENCES

- Li YS, Han Y, Qin JT, Song ZY, Cai HH, Du JF, et al. Photosensitive antibacterial and cytotoxicity performances of a TiO<sub>2</sub>/carboxymethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) nanocomposite hydrogel by in situ radiation construction. *J Appl Polym Sci*. 2016; 133: 44150. doi: 10.1002/app.44150.
- Huppmann T, Yatsenko S, Leonhardt S, Krampe E, Radovanovic I, Bastian M, et al. Antimicrobial polymers – the antibacterial effect of photoactivated nano titanium dioxide polymer composites. *AIP Conf Proc*. 2014; 1593: 440-443. doi: 10.1063/1.4873817.
- Rodkate N, Rutnakornpituk B, Wichai U, Ross G, Rutnakornpituk M. Smart carboxymethylchitosan hydrogels that have thermo- and pH-responsive properties. *J Appl Polym Sci*. 2015; 132: 41505. doi: 10.1002/app.41505.
- Huang S, Shen J, Li N, Ye M. Dual pH- and temperature-responsive hydrogels with extraordinary swelling/deswelling behavior and enhanced mechanical performances. *J Appl Polym Sci*. 2015; 132: 41530. doi: 10.1002/app.41530.
- Kim SJ, Lee CK, Kim IY, Hyeok AK, Kim SI. Preparation and characterizations of interpenetrating polymer network hydrogels of poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate). *J Appl Polym Sci*. 2003; 89: 258-262. doi.org/10.1002/app.12178.
- Dnodar S, Luner F. *Izmerenie sodержaniya svyazanoi (nezamerzayushchei) vody metodom differentsial'noi skaniruyushchei kalorimetrii. Voda v polimerakh* [Measurement of the content of bound (non-freezing) water by differential scanning calorimetry. Water in polymers]. Moscow: Mir; 1984. (in Russian).
- Martynyuk IS, Alekseeva TT. Osobennosti kinetiki obrazovaniya posledovatelnykh vzaimopronikayushchikh polimernykh setok na osnove setchatogo poliuretana i organo-neorganicheskogo sopolimera [Kinetic features of the formation of the sequential interpenetrating polymer networks based on cross-linked polyurethane and organic-inorganic copolymer]. *Doklady NAN Ukrainy*. 2013; (10): 135-140. (in Russian).
- Conway BE, Tong SC. Studies on polyoxypropylene glycols. Part III. Equilibrium swelling of crosslinked polyurethane elastomers. *J Polym Sci*. 1960; 46: 113-127. doi: 10.1002/pol.1960.1204614710.
- Bajpai SK, Johnson S. Poly(acrylamide co maleic acid) hydrogels for removal of Cr(VI) from aqueous solutions, Part I: Synthesis and swelling characterization. *J Appl Polym Sci*. 2006; 100: 2759-2769. doi: 10.1002/app.23420.
- Lopatin VV, Askadskii AA, Vasilev VG. Nabukhanie poliakrilamidnykh gelei meditsinskogo naznacheniya [Swelling of polyacrylamide gels used in medicine]. *Vysokomol Soedin Ser A*. 2005; 47(7): 1187-1195. (in Russian).
- Kim SJ, Shin SR, Lee SM, Kim IY, Kim SI. Water and temperature response of semi-IPN hydrogels composed of chitosan and polyacrylonitrile. *J Appl Polym Sci*. 2003; 88: 2721-2724. doi.org/10.1002/app.12099.
- Kim SJ, Park SJ, An KH, Kim NG, Kim SI. Water behavior of poly(vinyl alcohol)/poly(vinylpyrrolidone) interpenetrating polymer network hydrogels. *J Appl Polym Sci*. 2003; 89: 24-27. doi: 10.1002/app.12086.
- Mamytbekov GK, Bekturov EA. *Issledovanie nabukhaniya i kompleksobrazovaniya gidrogelei. Polimernye elektrolity, gidrogeli, komplekсы i katalizatory* [Study of swelling and complexation of hydrogels: polymer electrolytes, hydrogels, complexes and catalysts]. Almaty: TOO Print-S; 2007. (in Russian).
- Fonseca LP, Trinca RB, Felisberti MI. Thermo-responsive polyurethane hydrogels based on poly(ethylene glycol) and poly(caprolactone): physico-chemical and mechanical properties. *J Appl Polym Sci*. 2016; 133: 43573. doi: 10.1002/app.43573.
- McNeill ME, Graham NB. Properties controlling the diffusion and release of water-soluble solutes from poly (ethylene oxide) hydrogels I. Polymer composition. *Polym Biomater Solution Interfaces Solids*. 1995: 971-988.