

УДК 678:661.183.7:544.773.433

О.В.Слисенко, И.Н.Бей, В.Л.Будзинская, Е.В.Лебедев**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛИОФИЛЬНЫХ
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ**

Лиофильные органо-неорганические ПААМ/SiO₂-композиты получены совмещением процессов свободно-радикальной полимеризации ААМ и каталитической конденсации кремнезема (SiO₂). Методом ИК-спектроскопии установлены особенности формирования сетчатой структуры гибридных систем, а также уменьшение количества водородных связей в ПААМ с ростом содержания SiO₂ вследствие образования смешанной органо-неорганической фазы, что подтверждено методом ДСК. Результатом структурирования гибридных композитов на молекулярном и нануровне, а также межкомпонентного взаимодействия посредством водородных связей являются улучшенные термостойкость и гидрофильность гибридных образцов.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы создание композиционных полимерных гидрогелей с улучшенными механическими и сорбционными характеристиками — одно из активно развивающихся направлений полимерной науки. Разработан ряд методов получения прочных композиционных гидрогелей (КГ), заключающихся во введении полимерных частиц [1, 2], наноструктурированных минералов [3, 4] и углеродных нанотрубок [5] в полимер или мономер с последующей их сшивкой с образованием (полу)взаимопроникающих (пВПС/ВПС) полимерных сеток [6, 7] или так называемых двойных сетчатых (double-network) структур [8]. Таким образом был получен широкий спектр разнообразных КГ с различной фазовой структурой — от образования структур типа полимерная матрица — нано- или микроразмерные включения до КГ с двойной фазовой непрерывностью. Стабилизация структуры гидрогелей происходит за счет образования водородных связей и взаимопроникновения макромолекулярных цепей в пВПС/ВПС. В гидрогелях, построенных по типу ВПС, эффект взаимопроникновения полимерных цепей, как правило, дополняется физическими взаимодействиями полярных групп, что создает новые возможности управления свойствами композиционных материалов.

С целью улучшения прочности, твердости, термостойкости и других свойств органических гидрогелей в их состав вводят неорганические компоненты. Способы введения условно можно

разделить на 2 группы: сшивка водорастворимых полимеров или мономеров в растворе с предварительно введенными неорганическими нано- или микрочастицами [3, 9]; введение в раствор мономера или полимера предшественников неорганического компонента и проведение последовательной или одновременной сшивки органической и неорганической фаз [8, 10].

Регулировать свойства КГ можно, изменяя состав/структуру органической полимерной и неорганической составляющих, причем неорганический дисперсный компонент может выполнять армирующую функцию, обеспечивая композитам повышенные физико-механические характеристики и стойкость к образованию трещин. В работах Харагучи [3, 10] органо-неорганические КГ синтезировали введением монтмориллонита (ММ) в водный раствор N,N-диметил-акриламида (ДМААМ) с последующей полимеризацией акрилатного компонента. Полученные гели ДМААМ—ММ характеризовались высокими значениями удлинения при разрыве ($\epsilon_p > 1500\%$), по сравнению с ненаполненным гелем поли-ДМААМ. Установлена прямая зависимость роста модуля упругости и предела прочности при разрыве от содержания ММ. Исследование полиамфолитных гидрогелей на основе акриловой кислоты, ММ и акрилоксиэтилтриметиламмоний хлорида, полученных авторами работы [11], показало заметное влияние рН и ионной силы среды на степень набухания полученных КГ.

© О.В.Слисенко, И.Н.Бей, В.Л.Будзинская, Е.В.Лебедев, 2015

Свободно-радикальной полимеризацией акриламида (ААМ), ДМААМ и N-изопропилакриламида (ИПААМ) в водной дисперсии наночастиц лапонита получали нанокомпозитные гидрогели [12]. Введение мономеров ДМААМ и ИПААМ в структуру органической полимерной составляющей позволило значительно повысить модуль упругости по сравнению с гидрогелем на основе ААМ вследствие значительного роста эффективной плотности сшивки в КГ. При этом особенности химического строения данных матриц нанокомпозитных гидрогелей приводит к их нестабильности в разбавленных водных растворах ацетона или полиэтиленгликоля.

Прозрачные и прочные полимерные нанокомпозиты как потенциальные материалы для контактных линз и офтальмологических имплантатов синтезированы *in situ* сополимеризацией 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой (АМПС) и акриловой кислот в водной дисперсии лапонита [9]. Для полученных систем характерно значительное повышение прочности (до 0.19 МПа) и удлинения (до 1780 %) при разрыве по сравнению с гелем на основе АМПС. Установлено, что взаимодействие карбоксильных и сульфогрупп влияет на стабильность дисперсной составляющей в полученных системах.

Популярным направлением в последние годы стала разработка кремнезем-содержащих гидрогелей со структурой ВПС. Получены КГ на основе полиакриламида (ПААМ), альгината натрия (АН) и кремнезема с содержанием последнего до 10 % мас. [13]. Введение кремнезема в матрицу ПААМ/АН позволило повысить прочность при разрыве в 3 раза и модуль Юнга в 7 раз.

Несмотря на интенсивные исследования материалов данного типа только незначительная часть работ посвящена изучению влияния структурных особенностей КГ и взаимного влияния компонентов (взаимодействия между ними) на конечные свойства полученных материалов. Поэтому цель данной работы — синтез высокогидрофильных органо-неорганических гидрогелей с двойной сетчатой структурой (рис. 1) на основе сшитого ПААМ и кремнеземной сетки, образующейся при конденсации из силиката натрия, методом *in situ*, а также исследование закономерностей влияния компонентов различной природы на их структуру, теплофизические, термические свойства и гидрофильность гидрогелей.

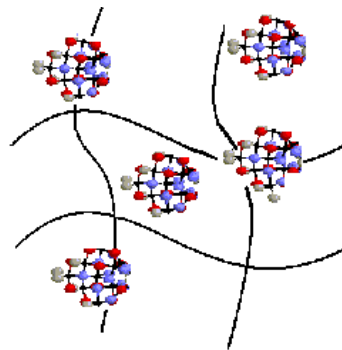


Рис. 1. Схема double-network структуры органо-неорганического гидрогеля ПААМ/SiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Органо-неорганический гидрогель ПААМ/SiO₂ синтезировали, совмещая процессы свободно-радикальной полимеризации ААМ и сшивающего агента N,N-метилен-бис(акриламид) (БААМ) и каталитической конденсации кремнезема (SiO₂). Инициатором реакции радикальной полимеризации был персульфат аммония (ПСА), промотором инициатора — N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМ-ЭД). К водному раствору ААМ последовательно добавляли растворы БААМ и ПСА, после чего полученную смесь вводили в 20 %-й раствор силиката натрия (SiO₂/Na₂O = 2.85 ± 0.05 мол.). Одновременную полимеризацию ААМ/БААМ и конденсацию SiO₂ (ионы NH₄⁺ выступают инициаторами конденсации SiO₂) проводили в течение 5 ч при температуре 70–80 °С. Получены КГ с содержанием SiO₂ 5, 15, 25 и 35 % мас. Для удаления непрореагировавших мономеров гидрогели промывали дистиллированной водой.

ИК-спектральный анализ гидрогелей выполняли с помощью ИК-спектрометра Bruker Tensor 27 DTGS с Фурье-преобразованием в области волновых чисел 4000–600 см⁻¹, с разрешением 2 см⁻¹. Измельченный порошок высушенных образцов запрессовывали в таблетки с KBr. Термическую стабильность систем изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на оборудовании TA Instruments TGA Q-500 при скорости линейного нагрева 20 °С/мин в диапазоне температур 25–800 °С в атмосфере N₂. Теплофизические свойства образцов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра TA Instruments DSC Q2000 в атмосфере N₂ в температурном интервале от 25 до 200 °С со скоростью

тью нагрева 20 °С/мин. Степень набухания (q) образцов в воде определяли весовым методом и рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{m_{\text{H}} - m_0}{m_0} \cdot 100 \%,$$

где m_0 — масса сухого полимера; m_{H} — масса равновесно набухшего геля. Образцы выдерживали при комнатной температуре 20 ± 1 °С в воде до достижения равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Формирование сеток компонентов в гидрогелях в результате полимеризации ААМ и поликонденсации SiO₂ подтверждали ИК-спектроскопическими исследованиями (рис. 2). О завершении процесса полимеризации и формировании сетчатой структуры ПААМ свидетельствует отсутствие на спектрах ПААМ полос 3080 и 2975 см⁻¹, характеризующих колебания C–H-связей ненасыщенных групп =CH₂ и ≡CH. В ИК-спектрах исследованных об-

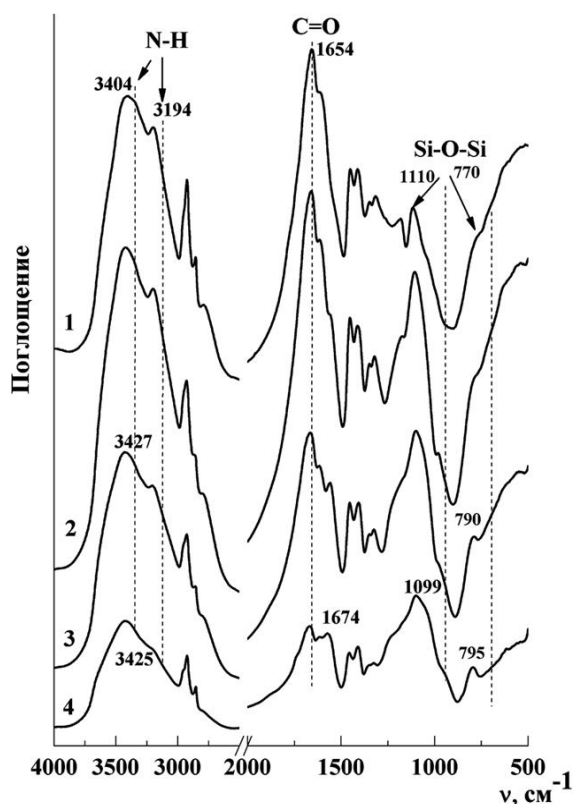


Рис. 2. ИК-спектры органо-неорганических гибридных гидрогелей состава ПААМ/SiO₂ с различным содержанием SiO₂, % мас.: 0 (1), 15 (2), 25 (3) и 35 (4).

разцов ПААМ/SiO₂ установлено наличие полос поглощения, характерных для акриламидных фрагментов макроцепей полимера: полоса 3420–3426 см⁻¹ ($\nu_{\text{as}}\text{NH}$), 3190–3194 см⁻¹ ($\nu_{\text{s}}\text{NH}$), 2923–2928 см⁻¹ (νCH), 1613–1619 см⁻¹ (δNH), 1665–1667 см⁻¹ ($\nu_{\text{s}}\text{C=O}$) и 1406–1410 см⁻¹ (νCN) [14]. О присутствии в структуре композитов адсорбированной воды свидетельствуют полосы поглощения при 3300 и 1640 см⁻¹.

Введение неорганической составляющей в ПААМ (15 % мас.), приводит к появлению типичных полос поглощения силикагеля. Во-первых, в области 1370–870 см⁻¹ отмечено появление интенсивной широкой полосы с максимумом при 1100 см⁻¹, являющейся результатом суперпозиции полос поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний связи Si–O–Si. Во-вторых, появление полосы $\nu(\text{O–Si–O})$ с максимумом при 789–794 см⁻¹ обусловлено поглощением трехмерной кремнийкислородной сетчатой структурой неорганической составляющей [15]. Таким образом, в процессе синтеза образцов композитов сформированы две сетчатые структуры: органическая — ПААМ и неорганическая на основе SiO₂.

Взаимодействие между органической и неорганической полимерными сетками было установлено по данным ИК-спектрометрии. Как видно из представленных спектров композитных гидрогелей, при увеличении содержания SiO₂ до 35 и 25 % мас. наблюдается сдвиг полос $\nu_{\text{as}}\text{NH}$ на 25 и полосы $\nu_{\text{s}}\text{C=O}$ на 9–11 см⁻¹ в высокочастотную область спектра. Такое смещение полос происходит за счет ослабления и разрыва внутримолекулярных водородных связей сетки ПААМ в результате разделения макроцепей полимера неорганической сеткой, образующейся из SiO₂. Основываясь на полученных данных, можно утверждать, что в композитах ПААМ/SiO₂ содержится меньшее количество акриламидных групп, ассоциированных Н-связями в результате как разрыва/ослабления внутримолекулярных водородных связей между амидными группами ПААМ при образовании неорганической сетки, так и образования водородных связей между акриламидными группами и молекулами воды или силанольными группами неорганической составляющей в структуре гибридных гидрогелей.

Результаты исследования термических сво-

Т а б л и ц а 1

Данные термогравиметрического анализа наноструктурированных ПААМ/SiO₂ гидрогелей

Образец	$T_{\partial 1(\text{нач})} / T_{\partial 1(\text{макс})}$	Δm_1	$T_{\partial 2(\text{нач})} / T_{\partial 2(\text{макс})}$	Δm_2	$T_{\partial 3(\text{нач})} / T_{\partial 3(\text{макс})}$	Δm_3	$T_{\partial 4(\text{нач})} / T_{\partial 4(\text{макс})}$	Δm_4
ПААМ	217/230	12.0	298/308	26.5	388/406	51.5	—	—
ПААМ/SiO ₂ (85/15)	213/224	10.8	291/309	27.5	383/410	55.4	—	—
ПААМ/SiO ₂ (75/25)	208/211	7.7	273/280	19.0	317/335	28.7	418/422	49.0
ПААМ/SiO ₂ (65/35)	232/234	11.5	295/301	18.6	372/375	27.8	440/445	40.6
SiO ₂	113	4	—	—	—	—	—	—

П р и м е ч а н и я. $T_{\partial i(\text{нач})}$ — температура начала деструкции; $T_{\partial i(\text{макс})}$ — температура максимальной деструкции; Δm_i (% мас.) — потеря массы при $T_{\partial i(\text{макс})}$.

йств полученных композитных гидрогелей представлены в табл. 1. Термическая деструкция наноструктурированных композитов ПААМ/SiO₂, в зависимости от содержания неорганической составляющей, происходит в 3–4 стадии. Первая стадия потери массы образцами связана с удалением влаги, адсорбированной образцом гибридного композита [16]. Вторая стадия с температурой максимальной деструкции ($T_{\partial(\text{макс})}$) 280–308 °С указывает на деструкцию амидных связей в органической сетке [17]. В температурном интервале 317–410 °С, отнесенном к третьей стадии деструкции, происходит разрушение углеводородных цепей ПААМ и межмолекулярных сшивок. Для образцов, содержащих 25 и 35 % мас. SiO₂, идентифицирована четвертая стадия термодеструкции с $T_{\partial(\text{макс})}$ при 422 и 445 °С соответственно, появление которой обусловлено глубоким разложением органической ПААМ-составляющей, находящейся во взаимодействии (посредством водородных связей) с термически более стойким неорганическим компонентом, то есть макроцепей ПААМ в смешанной органо-неорганической фазе.

Также необходимо отметить аддитивное снижение потери массы образцами при возрастании содержания неорганической составляющей в температурном интервале 1 и 2 стадий деструкции. При этом для интервала разложения, характеризующего разрушение макроцепей ПААМ и межмолекулярных сшивок, наблюдаются значительно меньшие экспериментальные значения Δm_i по сравнению с теоретическими. Данный факт мо-

Т а б л и ц а 2

Теплофизические свойства композитов ПААМ/SiO₂

Образец	$T_{\text{ст}}$	$T_{\text{ст(нач)}}$	$T_{\text{ст(кон)}}$	ΔC_p	$\Delta C_{p\text{-адд}}$	ΔH , Вт/г
	°С			Дж/г·К		
ПААМ	92	80	107	0.338	0.338	0.113
ПААМ/SiO ₂ (85/15)	79	70	94	0.330	0.287	0.110
ПААМ/SiO ₂ (75/25)	81	70	98	0.280	0.254	0.094
ПААМ/SiO ₂ (65/35)	58	54	60	0.097	0.220	0.032

жет быть объяснен возрастанием содержания ПААМ в смешанной ПААМ/SiO₂ фазе на границе раздела органической и неорганической фаз.

Исследование совместимости ПААМ и SiO₂ в дегидратированных композитных гидрогелях изучали методом ДСК. Основные теплофизические характеристики индивидуального ПААМ и органо-неорганических гибридных композитов представлены в табл. 2.

На основании представленных результатов экспериментальных исследований было отмечено уменьшение температуры стеклования макроцепей ПААМ ($T_{\text{ст}}$) в составе гибридных композитов с ростом содержания неорганического компонента по сравнению с индивидуальным сетчатым ПААМ ($T_{\text{ст}} = 92$ °С), что свидетельствует о дезорганизации сетки водородных связей в ПААМ в процессе полимеризации (поликонденсации) органической и неорганической пространственной сеток и формирования “двойной сетчатой” структуры гидрогеля. При этом неаддитивное уменьшение теплоемкости гибридных композитов ПААМ/SiO₂ свидетельствует об уве-

личении сегментальной подвижности макроцепей ПААМ вследствие образования смешанной фазы ПААМ/SiO₂, водородные связи между которыми имеют меньшую энергию в сравнении с водородными связями между макроцепями ПААМ.

Кривые зависимости степени набухания (w , % мас.) от времени, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что введение неорганического компонента в ПААМ позволило значи-

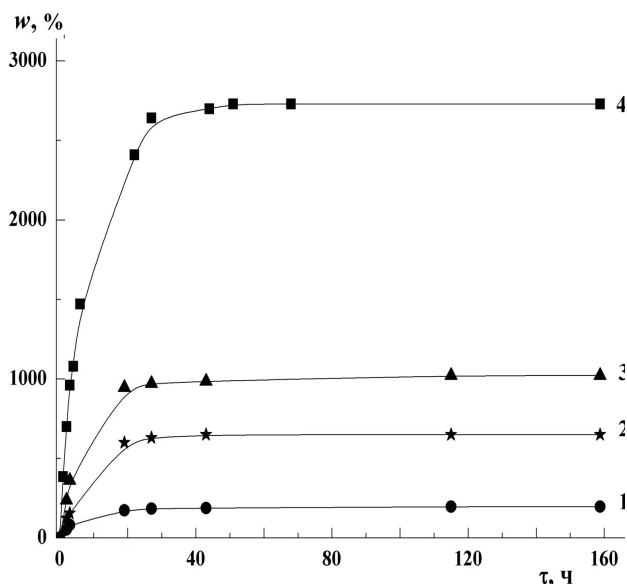


Рис. 3. Водопоглощение ПААМ/SiO₂ образцов с содержанием SiO₂: 0 (1), 15 (2), 25 (3), 35 (4) % мас.

тельно повысить водопоглощение композитов ПААМ/SiO₂. Это объясняется разрыхлением структуры таких гибридных систем в результате сочетания следующих факторов: образования органической и неорганической сеток, что, при близком соотношении компонентов, приводит к формированию значительной доли смешанной органо-неорганической фазы и высокой гидрофильности обеих органической и неорганической сеток, способных к высокой степени абсорбции молекул воды, с образованием мостиковых групп (H₂O)_m различной длины между фрагментами сеток и в индивидуальных органической и неорганической фазах, и в смешанной ПААМ/SiO₂ фазе.

Таким образом, высокая гидрофильность составляющих гибридных систем и структурирование органической и неорганической сеток на молекулярном и наноуровне обеспечивает вы-

сокую степень разрыва внутри- и межмолекулярных N—H...O=C связей для образования водородных связей с молекулами воды [18], результатом чего является высокая степень набухания образцов гибридных композитов, достигающая 2700 %.

ВЫВОДЫ. *In situ* полимеризацией ААМ и SiO₂ синтезированы лиофильные органо-неорганические ПААМ/SiO₂ композиты, имеющие двойную сетчатую структуру. Методом ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии подтверждены особенности формирования сетчатой структуры гибридных систем и уменьшение количества водородных связей в ПААМ с ростом содержания SiO₂ вследствие образования смешанной органо-неорганической фазы. Результатом структурирования гибридных композитов на молекулярном и наноуровне и межкомпонентного взаимодействия посредством водородных связей является улучшенная термостойкость и гидрофильность гибридных образцов. Степень водопоглощения полученных гидрогелей зависит от состава и может достигать 2700 %.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования научными приборами (ЦКПП) НАН Украины “Термофизические исследования и анализ” в Институте химии высокомолекулярных соединений НАН Украины за проведение исследований методами ТГА и ДСК.

РЕЗЮМЕ. Ліофільні органо-неорганічні ПААМ/SiO₂-композити отримано суміщенням процесів вільно-радикальної полімеризації ААМ і каталітичної конденсації кремнезему (SiO₂). Методом ІЧ-спектроскопії встановлено особливості формування сітчастої структури гібридних систем, а також зменшення кількості водневих зв'язків у ПААМ із зростанням вмісту SiO₂ внаслідок утворення змішаної органо-неорганічної фази, що підтверджено методом ДСК. Результатом структуривання гібридних композитів на молекулярному і нанорівні, а також міжкомпонентної взаємодії через водневі зв'язки є покращені термостійкість і гідрофільність гібридних зразків.

SUMMARY. A novel double-network (DN) nano-scaled hydrogels consisting of organic PAAm network and inorganic siloxane network were synthesized by one-pot *in situ* polymerization. Spectral studies indicate a formation of DN structure of obtained composite hydrogels. Detailed study of the composites showed

well-defined structurizing of hybrid hydrogels on molecular and nanolevel as well as intra- and intercomponent interactions via H-bonding. Nanostructurization have a great impact on final properties of the composite hydrogels. Prepared materials are characterized by improved thermal stability and swelling ratio. Swelling degree of hybrid composite hydrogels depends on components ratio and reaches 2700 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang T., Xu H.G., Jiao K.X. *et al.* // *Adv. Materials.* -2007. -**19**, № 12. -P. 1622—1626.
2. Zhang J.T., Huang S.W., Xue Y.N. *et al.* // *Macromol. Rapid Communications.* -2005. -**26**, № 16. -P. 1346—1350.
3. Haraguchi K., Takehisa T. // *Adv. Materials.* -2002. -**14**, № 16. -P. 1120—1124.
4. Stefanescu A., Stefanescu C., Daly W.H. *et al.* // *Polymer.* -2008. -**49**, № 17. -P. 3785—3794.
5. Tong X., Zheng J.G., Lu Y.C. *et al.* // *Materials. Lett.* -2007. -**61**, № 8—9. -P. 1704—1706.
6. Lee W.F., Chen Y.J. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2001. -**82**, № 10. -P. 2487—2496.
7. Yin L.C., Fei L.K., Cui F.Y. *et al.* // *Biomaterials.* -2007. -**28**, № 6. -P. 1258—1266.
8. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T. *et al.* // *Adv. Materials.* -2003. -**15**, № 14. -P. 1155—1158.
9. Chen P., Xu S., Wu R. *et al.* // *Appl. Clay Sci.* -2013. -**72**. -P. 196—200.
10. Haraguchi K., Farnworth R., Ohbayashi A. *et al.* // *Macromolecules.* -2003. -**36**, № 15. -P. 5732—5741.
11. Xu K., Wang J., Xiang Sh. *et al.* // *Compos. Sci. Techn.* -2007. -**67**, № 15—16. -P. 3480—3486.
12. Abdurrahmanoglu S., Can V., Okay O. // *J. Appl. Polym. Sci.* -2008. -**109**, № 5. -P. 3714—3724.
13. Xu X., Lii S., Gao C. *et al.* // *Chem. Eng. J.* -2014. -**240**. -P. 331—337.
14. Magalhaes A.S.G., Neto M.P.A., Bezerra M.N. *et al.* // *Quim. Nova.* -2012. -**35**, № 7. -P. 1464—1467.
15. Chen Y., Chen Q., Song L. *et al.* // *Micropor. Mesopor. Materials.* -2009. -**122**. -P. 7—12.
16. Jaiswal M., Lale S., Ramesh N.G. *et al.* // *React. Funct. Polym.* -2013. -**73**. -P. 1493—1499.
17. Biswal D.R., Singh R.P. // *Carbohydrate Polymers.* -2004. -**57**, № 4. -P. 379—387.
18. Alam M.A., Takafuji M., Ihara H. // *J. Colloid Interf. Sci.* -2013. -**405**. -P. 109—117.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 06.10.2014