

Таким образом, при использовании индуктивностей, взаимно ориентированных на исследуемую биоткань, создаются условия для принципиально новой диагностики, позволяющей осуществить визуализацию состояния живых тканей органов и соответственно получать достоверную информацию об их морфофункциональном состоянии. Подобные динамические измерения комплексных параметров импеданса бесконтактным способом в заданном объеме тканей определяют название диагностики – динамическая импедансная волномография (ДИВ). Несомненно, что дальнейшие верификационные исследования ДИВ позволят развить технологию до уровня разработки диагностических приборов нового поколения.

1. Полученные коэффициенты регрессии показывают, что бесконтактный способ измерения импеданса биотканей достоверно ($p < 0,05$) отражает их морфофункциональные характеристики, что подтверждается контрольными исследованиями ($r =$ от 0.71 до 0.99 для разных биотканей).

2. Бесконтактный способ измерения импеданса биотканей позволяет более точно отразить структурные особенности тканей органа, ибо не зависит от линий расходимости электрического поля, что имеет место при контактном измерении импеданса.

Литература:

1. Баньков В.И. Измерительная катушка индуктивности. Патент на изобретение №2107964 от 27.03.98.

2. Баньков В.И. Индуктивный датчик электромагнитного поля. Патент на изобретение №2095758 от 10.11.97.

3. Диагностика: Реовазография / Электронный ресурс <http://medportal.org/analyzes/reovazografiya.html> (Дата доступа: 24.01.2016).

4. Методы визуализации распределений импеданса биотканей / Электронный ресурс: <http://www.i.lab.xmedtest.net> (дата доступа: 20.12.2015).

5. Шерина Е.С. Численный метод реконструкции распределения электрического импеданса внутри биологических объектов по измерению тока на границе / Е.С. Шерина, А.В. Старченко / Журнал «Вестник Томского государственного университета». Т.20, №4 / Томск, 2012, С.36-49.

УДК 541.64:532.77

П.А. Шабаров, А.П. Сафронов
ОСОБЕННОСТИ НАБУХАНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ
СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТАМИ

Кафедра высокомолекулярных соединений
Уральский федеральный университет
Екатеринбург, Российская Федерация

P.A. Shabadrov, A.P. Safronov

**SPECIFIC FEATURES OF SWELLING OF HYDROGELS BASED ON
COPOLYMERS OF ACRYLAMIDE WITH ACRYLIC AND METHACRYLIC
ACIDS**

Chair of Macromolecular compounds
Ural Federal University
Yekaterinburg, Russian Federation

Контактный e-mail: P.Shabadrov@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены вопросы, касающиеся методики синтеза и процесса набухания гидрогелей на основе сополимеров акриламида (АА) с различным содержанием акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот. Особое внимание уделено термодинамике взаимодействия полимерной сетки с водой. Получены зависимости степени набухания гелей от соотношения мономеров в исходной смеси. По данным о степенях набухания в изученных системах теоретически рассчитаны значения параметра взаимодействия Флори-Хаггинса. Калориметрическим методом определены концентрационные зависимости энтальпии набухания гелей в воде. Сделаны выводы о влиянии межмолекулярного взаимодействия полимер-растворитель на поведение гидрогелей.

Annotation. The article deals with issues relating to the methodology of synthesis and to the process of swelling of hydrogels based on copolymers of acrylamide (AA) with different content of acrylic (AA) and methacrylic (MAA) acids. Particular attention is paid to the thermodynamics of the interaction of their polymer structure with water. The dependencies of the swelling ratio of gels on monomer ratio in the initial mixture were obtained. Based on the swelling ratio of hydrogels the values the Flory-Huggins interaction parameter were calculated. Concentration dependences of the enthalpy of swelling of gel in water were determined by calorimetry. The conclusions about the effect of polymer-solvent intermolecular interaction on the behavior of the hydrogels were made.

Ключевые слова: гидрогели, полиакриламид, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, энтальпия набухания.

Keywords: hydrogels, acrylamide, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, enthalpy of swelling.

Полимерные гидрогели – это пористые, хорошо набухающие, но не растворяющиеся в воде материалы. Обычно их получают полимеризацией водорастворимых ненасыщенных соединений в присутствии бифункционального сшивающего агента. Особый интерес для исследователей в последнее время представляют так называемые редкосшитые гели, имеющие одну сшивку на 50-400 звеньев. Они способны поглощать и удерживать в себе огромное количество воды, на несколько порядков превышающее количество полимера, образующего гель, то есть такие системы обладают

суперабсорбционными свойствами [1]. Благодаря своей способности к сверхсильному набуханию, данные гели используются как суперабсорбенты воды в строительстве, сельском хозяйстве, для создания искусственных растительных сред ("солнечных прудов", аккумулирующих солнечную энергию), антизапотевающих покрытий и др. Интерес к химии полимерных гелей вызван также потребностью в них ряда областей фармакологии и медицины. Наиболее перспективным в этом направлении является создание макромолекулярных систем для контролируемого выделения биологически активных соединений (БАС), главным образом – различных лекарственных веществ [2]. Помимо этого, гидрогели в медицине применяют в качестве терапевтических транспортных систем в эндопротезировании, ожоговой терапии и в санитарии. В качестве таких систем широкое распространение получили гидрогели на основе акриловой и метакриловой кислот, акриламида и его производных. В частности, большой интерес представляют гели на основе сополимеров акриламида с акриловой и метакриловой кислотами.

Цель исследования – изучить влияние соотношения мономерных звеньев в этих сополимерах на степень набухания и энтальпию набухания данных гидрогелей в воде.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были синтезированы гидрогели двух сополимеров: акриловой кислоты и акриламида (ПАА/ПАК), метакриловой кислоты и акриламида (ПАА/ПМАК) с соотношениями мономеров АА/(М)АК 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 и 0/100. Гели получали методом радикальной полимеризации смеси мономеров в водном растворе. Общая концентрация мономеров в реакционной смеси составляла 1.6 М. Концентрация сшивающего агента, которым служил метилendiакриламид $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}_2)_2$, составляла 16 мМ и 8 мМ, что позволило получить гели со степенью сшивки 1:100 и 1:200. Инициатором полимеризации служил пероксодисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (концентрация 5 мМ). Полимеризацию проводили в цилиндрических полиэтиленовых формах внутренним диаметром 15 мм при температуре 80°C для гелей ПАА/ПАК и при температуре 85°C для гелей ПАА/ПМАК в течение 2 часов. Далее, полученные гели вынимали и промывали дистиллированной водой при смене воды один раз в два дня в течение двух недель. Равновесная степень набухания гелей в воде была определена гравиметрическим методом путем измерения массы набухшего и высушенного геля. Гели высушивали при температуре 80°C в течение 2 суток до постоянной массы. Значения равновесной степени набухания рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m}{m_0}$$

где α – равновесная степень набухания, m – масса набухшего геля, m_0 – масса высушенного геля.

С помощью калориметра типа Кальве лабораторной конструкции была измерена энтальпия набухания гелей в избытке воды в зависимости от

концентрации полимера и соотношения мономеров. Для этого в калориметрические ампулы помещали по 0.01 – 0.04 г высушенного образца, после чего добавлением воды получали частично набухшие гели. Далее ампулы запаивали и помещали в калориметр, после чего измеряли тепловой эффект энтальпии набухания до равновесного значения в избытке воды [3].

Оценка межмолекулярного взаимодействия проводилась методом линейного аппроксимирования программой SigmaPlot 11.0., в результате чего был рассчитан энтальпийный параметр взаимодействия Флори-Хаггинса по уравнению:

$$\Delta H_{наб} = \chi_H RT(\varphi_2 - \varphi_{2,равн})$$

где $\Delta H_{наб}$ – энтальпия набухания геля с исходной объемной долей полимера φ_2 , $\varphi_{2,равн}$ – равновесная степень набухания геля, χ_H – энтальпийный параметр Флори-Хаггинса.

Результаты исследования и их обсуждение

На рисунке 1 представлены графические зависимости равновесной степени набухания гелей в воде от соотношения мономерных звеньев в сополимере.

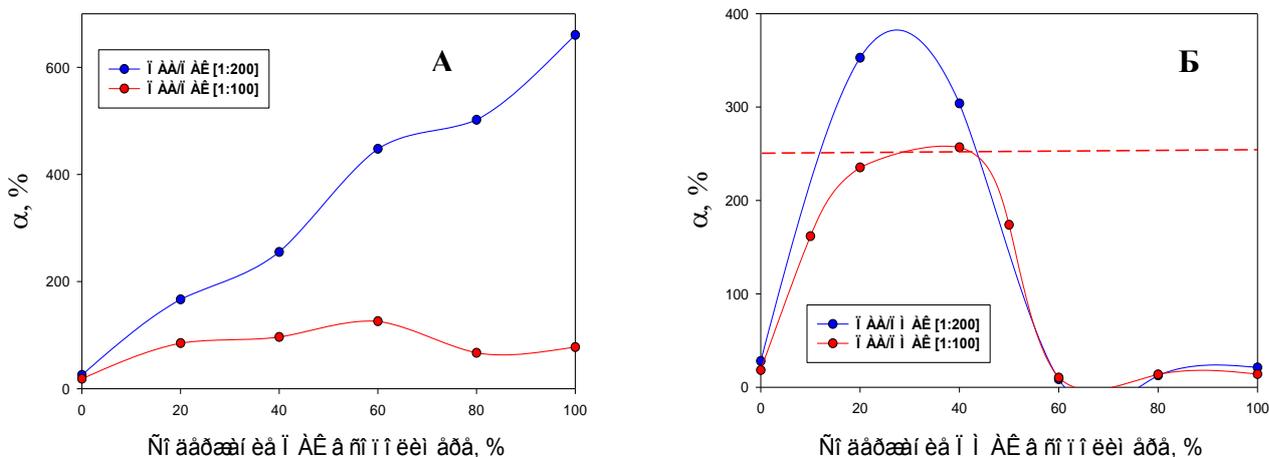


Рисунок 1. Зависимости степени набухания гидрогелей от состава: А) сополимеры ПАА/ПАК, Б) сополимеры ПАА/ПМАК.

Как видно из графиков, степень сшивки существенно влияет на процесс набухания гелей сополимеров ПАА/ПАК (рис.1А). При сшивке 1:100 наблюдается незначительное набухание, которое слабо меняется по мере увеличения содержания ПАК. В случае сшивки 1:200 гели набухают сильнее, причем степень набухания монотонно возрастает с увеличением процентного содержания поликислоты.

Принципиально другая картина наблюдается в случае сополимеров ПАА/ПМАК (рис. 1Б). Полиакриламид и полиметакриловая кислота слабо набухают в воде; небольшие значения степени набухания принимают и сополимеры при содержании ПМАК 60 – 80%. Однако, в области, содержащей

0 – 60% звеньев ПМАК регистрируются аномально высокие значения степени набухания, особенно заметные в случае сшивки 1:200. Расчет показывает, что подобное набухание может происходить только в том случае, если участки цепей сополимера между сшивками перейдут в выпрямленную конформацию.

На рисунке 2 приведены концентрационные зависимости энтальпии набухания гелей на основе сополимеров ПАА/ПАК и ПАА/ПМАК различного состава в избытке растворителя.

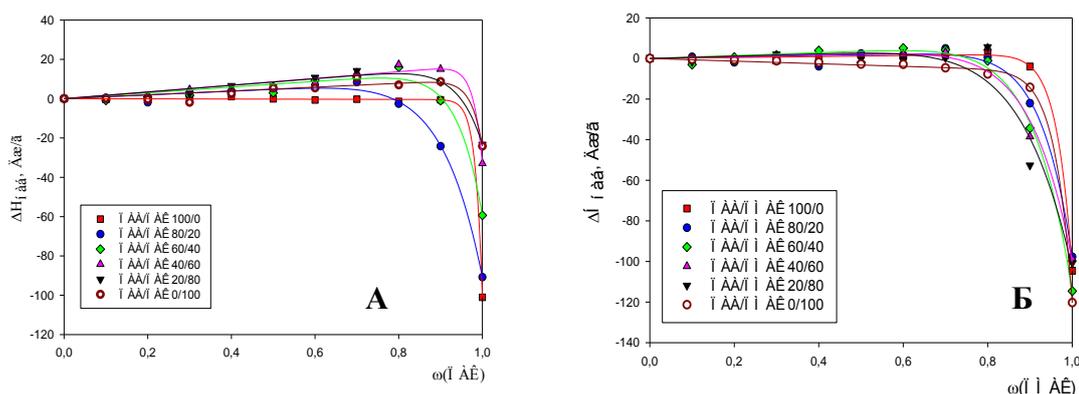


Рисунок 2. Концентрационные зависимости энтальпии набухания гелей ПАА/ПАК (А) и ПАА/ПМАК (Б) в воде при 25°C

Концентрационные зависимости энтальпии набухания сополимеров имеют общий вид. Первый участок в диапазоне концентраций от 0 до 70-80% имеет относительно небольшой наклон и характеризуется небольшими положительными или отрицательными значениями. Он характеризует качество растворителя и обусловлен межмолекулярным взаимодействием. Второй участок в диапазоне от 70-80 до 100% отвечает вкладу релаксации неравновесной стеклообразной структуры высушенного геля (ксерогеля). На нем отрицательные значения энтальпии набухания резко возрастают, достигая значений -120 Дж/г. Отличия рядов сополимеров ПАА/ПМАК и ПАА/ПАК проявляются в значениях интегральной энтальпии набухания ксерогелей и в величине наклона начального участка, который определяет значение энтальпийного параметра Флори-Хаггинса. Добавление к ПАА звеньев ПМАК мало сказывается на энтальпии набухания ксерогелей, в то время как введение звеньев ПАК существенно уменьшает её.

Теоретически рассчитанные значения энтальпийного параметра Флори-Хаггинса практически для всех сополимеров оказались положительными, что свидетельствовало о низкой энергии межмолекулярного взаимодействия гелей с водой. Параметр χ_n в случае гелей ПАА/ПАК принимал более высокие положительные значения по сравнению с системами ПАА/ПМАК, указывая на ухудшение качества растворителя при введении звеньев ПАК. В зависимости от состава сополимера параметр Флори-Хаггинса в случае обоих гелей изменяется экстремально. При добавлении звеньев полиакриловой или полиметакриловой

кислоты взаимодействие с водой сначала ухудшается, но при большом содержании кислотных звеньев вновь улучшается.

Выводы:

1. Синтезированы гидрогели на основе сополимеров акриламида с акриловой и метакриловой кислотами с различным соотношением мономеров и с разной степенью сшивки.

2. Степень набухания гелей сополимеров акриламида и акриловой кислоты монотонно увеличивается с ростом концентрации звеньев поликислоты, в то время как гели сополимера акриламида и метакриловой кислоты характеризуются сверхсильным набуханием в области содержания МАК 20-40%, что обусловлено выпрямленной конформацией цепей между сшивками.

3. Гели на основе сополимера акриламида и метакриловой кислоты характеризуются более сильным взаимодействием с водой, чем гели на основе сополимера акриламида и акриловой кислоты, что отражается в меньших значениях энтальпийного параметра взаимодействия. В целом, сополимерные гели характеризуются энергетически более слабым взаимодействием с водой, чем гели из индивидуальных полимеров.

Литература:

1. Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гели / О.Е. Филиппова / Высокомолекулярные соединения Т. 42, №12 / 2000, С. 2328-2332.

2. Валуев Л.И. Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений / Л. И. Валуев, Т. А. Валуева, И. Л. Валуев, Н. А. Платэ / Успехи биологической химии, Т. 43 / 2003, С. 307 – 309.

3. Сафронов А.П. Параметр Флори–Хаггинса в редкосшитых гидрогелях полиакриловой и полиметакриловой кислот разной степени ионизации / А.П. Сафронов, Л.В. Адамова, А.С. Блохина, И.А.Камалов, П.А. Шабанов / Высокомолекулярные соединения, Т. 57, №1 / 2015, С. 37-42.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 14-19-00989