

УДК 541.64:532.72

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ N-СУКЦИНИЛХИТОЗАНА С ХЛОРИДОМ ПОЛИ-N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЯ

© 2023 г. М. В. Базунова<sup>1\*</sup>, Р. А. Мустакимов<sup>1</sup>, Е. И. Кулиш<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

\*E-mail: mbazunova@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022;

после доработки 12.07.2022;

принята в печать 20.07.2022

Статья посвящена изучению структурно-механических свойств полимерных гидрогелей на основе полиэлектролитных комплексов N-сукцинилхитозана с хлоридом поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмония в зависимости от состава реакционной смеси и условий получения комплексов. Методом ИК-спектроскопии исследованы типы межмолекулярного взаимодействия между компонентами комплексов. Проанализированы причины набухания коацерватов на основе полиэлектролитных комплексов N-сукцинилхитозана с хлоридом поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмония. Установлена взаимосвязь состава коацерватов со структурно-механическими и транспортными свойствами формируемых из них гелей. Разработанный подход к созданию упруго-вязких систем может быть реализован при создании гелеобразных полимерных материалов, способных к самоорганизации в системы с регулируемыми характеристиками структуры.

**Ключевые слова:** N-сукцинилхитозан, полимерные гели, полиэлектролитные комплексы, вязкоупругие свойства, предел текучести.

**DOI:** 10.31857/S0207401X23010028, **EDN:** MORFKF

### ВВЕДЕНИЕ

Гидрогелевые матрицы природных и синтетических полимеров, а также их смесей, представляют собой пористые и пластичные материалы, которые на сегодняшний день находят широкое применение в качестве основы для трансдермальной направленной доставки лекарств, ранозаживляющих материалов, термочувствительных тканеинженерных конструкций [1–5]. Гидрогели относят к структурно-сложным системам, изучение принципов формирования которых позволяет целенаправленно регулировать набор физико-химических и деформационно-прочностных свойств получаемых полимерных форм лекарственных средств. К одному из простейших и эффективных приемов создания гелевых материалов можно отнести непосредственное смешение двух и более разнозаряженных полиэлектролитных компонентов с формированием полиэлектролитного комплекса (ПЭК). Согласно фундаментальным работам В.А. Кабанова, А.Б. Зезина и коллег [6–8] варьирование условий проведения интерполиэлектролитной реакции позволяет получать частицы нерастворимых в водной среде (стехиометрических) комплексов, от свойств которых будут

зависеть характеристики получаемых на их основе материалов, в том числе и гелей. Так, в работах [9, 10] подбор условий получения ПЭК (соотношение ионогенных групп полиэлектролитов, порядок их смешения, концентрации исходных растворов и др.) позволяет формировать системы, в которых с течением времени могут развиваться процессы агрегации с образованием ограничено-набухаемых в гели коацерватов. Такой подход позволяет использовать способность макромолекул и их агрегатов к спонтанной межмолекулярной ассоциации через нековалентные связи, тем самым формировать трехмерные сетчатые структуры, способные упруго деформироваться в значительных пределах [11]. Структурно-механические свойства таких гелей будут напрямую зависеть от условий их получения, параметров полиэлектролитов (природа функциональных групп, плотность заряда, жесткость и длина цепи и др.) и характеристик среды (ионная сила, pH), что позволит получить материал с необходимым набором реологических и деформационно-прочностных свойств [12–14].

Композиции на основе ПЭК биополимеров привлекают внимание большого количества ис-

следователей, занимающихся вопросами применения полимерных материалов в биомедицинских целях, причем существенное число работ посвящено композициям на основе полисахарида хитозана и его сукцинированных производных [15]. В частности, такому производственному, как натриевая соль N-сукцинилхитозана (СХТЗ), которая благодаря оптимальному набору эксплуатационных и биологически активных свойств (растворимость в нейтральных водных средах, биосовместимость, гидрофильность, антибактериальная активность и пр.) находит применение в системах направленной доставки противоопухолевых препаратов при лечении онкологических заболеваний [16–19].

В настоящей работе полимерные гели формировали на основе комплекса СХТЗ с синтетическим полимером – поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмония хлоридом (ПДАДМАХ), выбор которого обусловлен его нетоксичностью, бактерицидным, противогрибковым действием и гемосовместимостью [20, 21]. Цель работы – изучение изменения реологических свойств полимерных систем на основе ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ в зависимости от состава реакционной смеси и условий получения ПЭК.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие полимеры: СХТЗ с молекулярной массой 200 кДа (“Биопрогресс”, Шелково) и изоэлектрической точкой при  $pH = 5.72$ , имеющий структурные фрагменты (количество звеньев, мольн.%):  $R-NH_2$  (~21%),  $R-NHCOCH_3$  (~14%),  $R-NHCOONa$  (~65%), где R-остаток звена СХТЗ; ПДАДМАХ с молекулярной массой 47 кДа (“Башкирская содовая компания”, Стерлитамак). Очистка ПДАДМАХ от избыточного содержания хлорида натрия и мономера проводилась методом диализа следующим образом: в емкость из целлофановой мембраны помещали водный 32%-ный раствор ПДАДМАХ, затем емкость опускали в бидистиллированную воду и оставляли на 24 ч при комнатной температуре. Далее раствор ПДАДМАХ сливали в отдельную тару и удаляли растворитель постепенным выпариванием ( $T = 60^\circ C$ ).

Растворы с концентрациями полимеров 1 и 2 г/дл были приготовлены путем растворения предварительно высушенной навески полимера в определенном растворителе: в бидистиллированной воде, или в растворе NaCl (0.05 М, 0.25 М), или в фосфатном ( $pH = 6.86$ ) буферном растворе. ПЭК получали постепенным добавлением по каплям раствора СХТЗ к раствору ПДАДМАХ при непрерывном перемешивании. Состав электро-

литных комплексов выражали через мольные соотношения исходных полиэлектролитов  $z$ :

$$z = \frac{[ПДАДМАХ]V_{ПДАДМАХ}}{[СХТЗ]V_{СХТЗ}},$$

где [ПДАДМАХ] и [СХТЗ] – молярные концентрации ионогенных звеньев ПДАДМАХ, СХТЗ (моль/л);  $V_{ПДАДМАХ}$  и  $V_{СХТЗ}$  – объемы растворов соответствующих компонентов (л).

Мольное соотношение ионогенных звеньев, начиная с которого система СХТЗ–ПДАДМАХ теряет седиментационную устойчивость и происходит выпадение осадка, равно 0.5 [22]. Доля ионогенных групп ПДАДМАХ, вступивших в электростатическое взаимодействие, определена по количеству выделившихся контрионов с помощью аргентометрического титрования в присутствии индикатора – хромата калия [23].

Выпавшие осадки ПЭК с мольными соотношениями  $z = 0.5$  (ПЭК-0.5) и 1.0 (ПЭК-1) набухали в течение 180 мин, набухшие коацерваты отделяли декантацией от жидкой фазы и высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы. Затем высушенные образцы помещали в дисперсионную среду, в которой получали осадок. Через определенные промежутки времени фиксировали объем поглощенного растворителя и находили объемную степень набухания  $\alpha$  по формуле [24]

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где  $V_0$  – объем исходного полимера,  $V$  – объем набухшего полимера.

Значение константы скорости набухания  $k_{наб}$  определяли как тангенс угла наклона зависимости  $\ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_t}$  ( $\alpha_{max}$  – равновесная степень набухания) от времени  $t$ .

Инфракрасные спектры поглощения исходных полимеров и ПЭК исследовали с помощью инфракрасного Фурье-спектрофотометра IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) в диапазоне  $500-4000 \text{ см}^{-1}$ . Реологические исследования растворов полимеров и полимерных комплексов проводили на модульном динамическом реометре “Haake Mars III” (Thermo Fisher, Германия) при температуре  $(25 \pm 1)^\circ C$  с использованием системы типа “плоскость–конус” с диаметром 35 мм и углом при вершине конуса  $2^\circ$  в двух режимах – непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига  $0.1-100 \text{ с}^{-1}$  и в осцилляционном режиме. Тесты с частотной разверткой проводили при значении напряжения сдвига, входящего в диапазон линейной вязкоупругости (LVR-диапазон), равном при 1 Па. Пределы теку-

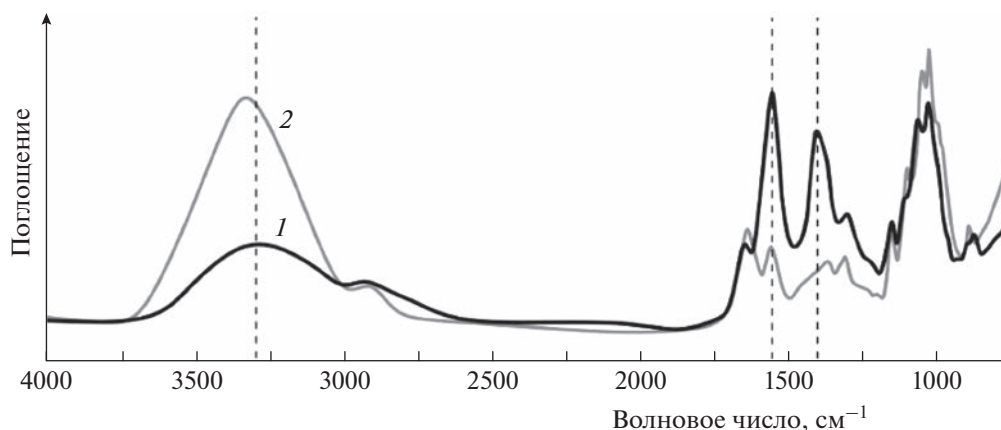


Рис. 1. ИК-спектры СХТЗ (1) и ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ (2).

части гелей определяли в режиме с установленной линейной скоростью сдвига с расчетом по методу Хершеля–Бакли и Кассона [25].

Также из рассчитанных значений равновесного модуля накоплений  $G'_p$  [26] были вычислены: концентрация эластически активных цепей сетки на единицу объема ( $v_e$ , м<sup>3</sup>) и расстояние между двумя точками сшивания в полимерном геле ( $\xi$ , нм) согласно уравнениям [27]

$$v_e = \frac{G'_p N_A}{RT},$$

$$\xi = \left( \frac{G'_p N_A}{RT} \right)^{-\frac{1}{3}},$$

где  $G'_p$  – равновесный модуль упругости,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура измерения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что добавление небольших порций полиэлектролита с меньшей молекулярной массой (блокирующего полиэлектролита (БПЭ)) к более длинноцепному компоненту (лиофилизирующий полиэлектролит) приводит к образованию водорастворимых комплексов (нестехиометрических ПЭК или НПЭК). С увеличением количества БПЭ до некоторой критической концентрации в системе происходит образование достаточного числа солевых связей между макромолекулами, и наравне с НПЭК образуется нерастворимый в водной среде стехиометричный комплекс (СПЭК) [5].

Для макромолекул СХТЗ характерно наличие изоэлектрической точки при рН = 5.72, характеризующей отсутствие заряда на поверхности мак-

ромолекул. В настоящей работе изучение систем на основе СХТЗ проводили при рН выше изоэлектрической точки, т.е. в условиях, когда происходит ионизация карбоксилатных групп. Наличие взаимодействия между разнозаряженными компонентами ПЭК на основе СХТЗ и ПДАДМАХ можно наблюдать невооруженным глазом, так как при смешении небольших порций растворов наблюдается визуально различимая опалесценция, которая усиливается при увеличении концентрации компонентов комплексов. Для анализа возможных типов межмолекулярного взаимодействия, которые могут возникать между компонентами ПЭК наряду с ионными связями, были проведены спектроскопические исследования образцов комплексов. Об образовании ионных связей свидетельствует тот факт, что в ИК-спектре ПЭК по сравнению со спектром СХТЗ (рис. 1) не наблюдается полосы деформационных колебаний карбоксилат-аниона в области 1400 см<sup>-1</sup>. В области 1593–1600 см<sup>-1</sup> присутствует полоса деформационных колебаний аминогруппы, интенсивность которой, вероятно, уменьшается в результате взаимодействия с ионами Cl<sup>-</sup>. Увеличение интенсивности и смещение уширенного сигнала в области 3600–3000 см<sup>-1</sup> может свидетельствовать о формировании в системе внутри- и межмолекулярных водородных связей, которые могут способствовать дополнительной стабилизации трехмерных сеток.

В данной работе исследуемые гели получены набуханием осадков СПЭК на основе СХТЗ и ПДАДМАХ (рис. 2). Установлено, что набухание с дальнейшим формированием гелей происходило именно для осадков ПЭК, полученных путем добавления СХТЗ к ПДАДМАХ, а не в обратном порядке. Подобную закономерность можно связать с тем, что СХТЗ играет в комплексе роль лиофилизирующего компонента в связи с его большей



**Рис. 2.** Внешний вид геля ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ с мольным соотношением ионогенных звеньев, равным единице.

молекулярной массой по сравнению с ПДАДМАХ. Набухание в этой полимерной системе может быть объяснено следующими причинами:

во-первых, наличием в трехмерной структуре комплекса ионогенных групп, не участвующих в образовании ионных связей, дефектных гидрофильных областей (“петель” и “хвостов”) и незамещенных остатков 2-амино-2-дезоксид-Д-глюкозы в структуре N-сукцинилхитозана. Действительно, доля ионогенных групп ПДАДМАХ, вступивших в электростатическое взаимодействие в среде дистиллированной воды, для ПЭК-0.5 и ПЭК-1 составляет 56% и 61% соответственно;

во-вторых, так как интерполиэлектролитная реакция является обратимой, при формировании частиц комплекса происходит выделение низкомолекулярных ионов, которые присутствуют в супернатанте образуемых коацерватов. Установление равновесия в системе сопровождается изменением конформации макромолекул, и цепи ПДАДМАХ могут свободно мигрировать вдоль каркаса лиофилизующего полианиона;

в-третьих, присутствие низкомолекулярных ионов может приводить к сольватации ионной пары, что дополнительно сказывается на “разворачивании” полимерной структуры и формировании дефектных гидрофильных областей, что позволяет молекулам дисперсионной среды проще проникать в трехмерную сетку коацервата;

в-четвертых, ввиду неравномерного распределения низкомолекулярных ионов на границе раздела осадков–растворитель осмотическое давле-

ние в коацервате ПЭК может увеличиваться (особенно в средах с малой ионной силой), что также приведет к набуханию осадка. Формируемые коацерваты из агрегатов частиц ПЭК, по всей видимости, не являются равновесными системами, и с течением времени данное равновесие устанавливается с образованием геля.

Осадки ПЭК аналогичного состава, полученные путем добавления ПДАДМАХ к СХТЗ, не набухают, так как интерполимерная реакция в данном случае идет в избытке блокирующего полиэлектролита, что приводит к образованию большого количества ионных связей, о чем свидетельствует большее количество выделившихся хлорид-ионов (79% и 91% для ПЭК-0.5 и ПЭК-1, соответственно) и высокой плотности коацервата, что затрудняет диффузию молекул растворителя в полимерную матрицу.

С ростом мольного соотношения ионогенных звеньев способность к набуханию получаемых осадков ПЭК снижается, что отражается на значениях  $k_{\text{наб}}$  и  $\alpha$  (табл. 1). Так, для системы с  $z = 0.5$  значение константы скорости набухания в 2 раза выше, чем для ПЭК с эквимольным соотношением функциональных групп, участвующих в формировании комплекса. Данный факт обусловлен увеличением количества межмолекулярных связей в структуре получаемых осадков и формированием более плотной сетки зацеплений. Чем плотнее структура, тем более затруднена диффузия молекул растворителя в матрицу ПЭК. Также стоит отметить, что набухание образуемых коацерватов наиболее интенсивно происходит в течение первых 180 мин после их формирования, затем кривые зависимости  $\alpha$  выходят на плато (рис. 3). В целом, значения равновесных объемных степеней набухания гораздо выше единицы, что свидетельствует о том, что исследуемые системы являются гидрогелями.

Исходя из значений расстояния между двумя точками сшивания в полимерном геле ( $\xi$ ) и концентрации эластически активных цепей на единицу объема ( $\nu_e$ ), можно подтвердить формирование более плотной сетки геля с ростом мольного соотношения (табл. 1). Кроме того, из полученных значений видно, что характер среды оказывает влияние на формирование трехмерной сетки.

Для определения критической деформации гидрогелей был проведен амплитудный тест с определением LVR-диапазона, позволивший приблизительно оценить интервал значений деформации, в котором структура исследуемого образца не разрушается. Как правило, гидрогели демонстрируют постоянную зависимость модуля накоплений ( $G'$ ) и модуля потерь ( $G''$ ) при сравнительно низких значениях деформации; с уве-

Таблица 1. Значения расстояния между двумя точками сшивания в полимерном геле,  $\xi$ , концентрации эластически активных цепей сетки на единицу объема,  $\nu_e$ , и константы набухания  $k_{\text{наб}}$  полимерных гелей на основе ПЭК СХТЗ и ПДАДМАХ

Растворитель	$z$	$\nu_e \cdot 10^{-22}, \text{М}^3$	$\xi, 10^{-8} \text{М}$	$k_{\text{наб}}$
Бидистиллированная вода	0.5	$14.6 \pm 0.7$	$4.1 \pm 0.4$	$0.0351 \pm 0.02$
	1.0	$29.7 \pm 1.5$	$3.2 \pm 0.2$	$0.0174 \pm 0.01$
0.05 М раствор NaCl	0.5	$12.6 \pm 0.6$	$4.1 \pm 0.4$	$0.0242 \pm 0.01$
	1.0	$25.4 \pm 1.2$	$3.0 \pm 0.2$	$0.0121 \pm 0.01$
0.25 М раствор NaCl	0.5	$7.3 \pm 0.4$	$5.2 \pm 0.5$	$0.0096 \pm 0.01$
	1.0	$16.5 \pm 0.8$	$3.9 \pm 0.4$	$0.0098 \pm 0.01$
Буферный раствор (pH = 6.86)	0.5	$29.4 \pm 1.8$	$2.7 \pm 0.3$	$0.0162 \pm 0.02$
	1.0	$43.5 \pm 2.7$	$1.8 \pm 0.1$	$0.0167 \pm 0.02$

личением напряжения сдвига структурно-механическое поведение систем может отклоняться от линейной зависимости [10]. Такая закономерность объясняется тем, что в области LVR-диапазона структура материала не нарушается, что характеризуется линейной зависимостью. При достижении критических значений структура гелевого материала разрушается, и образец необратимо деформируется (течет). Для полимерного геля ПЭК-0.5 линейная область уже, чем для системы с большим молярным соотношением (рис. 4), что может быть связано с меньшей механической прочностью вследствие образования комплекса с большим числом дефектов и не вступивших в кооперативное взаимодействие гидрофильных групп.

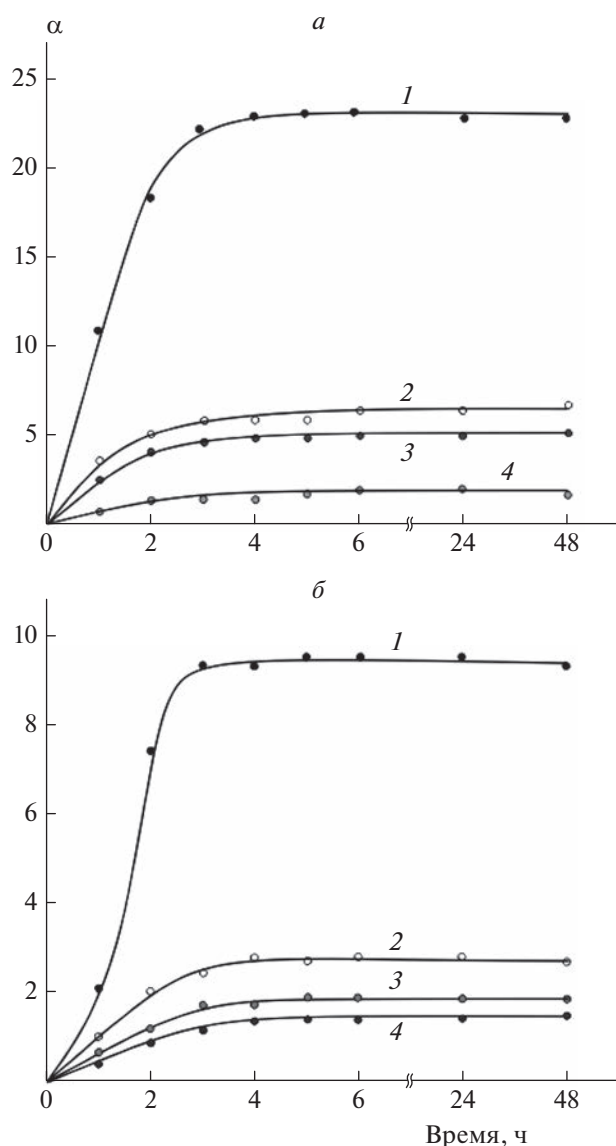
Также зависимости, приведенные на рис. 4, позволяют оценить, каким образом изменение свойств среды при формировании ПЭК влияет на структуру получаемых гелей. Гели, полученные в водной среде и фосфатном буфере, имеют наибольшие значения модуля  $G'$ , что связано с образованием более прочной и устойчивой к приложенным деформациям трехмерной структуры, а для гелей, полученных в солевых средах, значения  $G'$  уменьшаются в 2–3 раза. При увеличении ионной силы раствора равновесие интерполиэлектrolитной реакции смещается в сторону диссоциации ионных связей, что приводит к формированию менее плотной сетчатой структуры с большим числом дефектных областей. Присутствие противоионов в системе обеспечивает полимерному гелю дополнительную гидрофильность из-за их взаимодействия с остатками незамещенных в СХТЗ аминогрупп 2-амино-2-дезоксид-глюкозы, которые не вступают в межмолекулярную ионообменную реакцию.

Кислотность среды, как видно из представленных зависимостей (рис. 4а и 4б, кривые 1, 1", 2 и

2"), достаточно сильно влияет на прочностные характеристики получаемых систем. В случае использования в качестве растворителя фосфатного буфера (pH = 6.86) ионогенные группы полиэлектролитов в максимальной степени ионизированы и вовлечены в образование полиэлектролитного комплекса. Также нельзя исключать влияния на упругие свойства системы других типов межмолекулярного взаимодействия (водородных, гидрофобных). Поэтому за счет большего числа межмолекулярных связей формируется более плотная сетка зацеплений, что отражается на значениях  $G'$ . Взаимодействие фосфат-анионов с остатками аминогрупп СХТЗ в системе приводит к уплотнению надмолекулярной структуры, и, как следствие, увеличению модуля  $G'$  гидрогеля [11].

Известно, что предел текучести ( $\tau_r$ ) гелей определяется таким напряжением сдвига, при котором силы внешнего воздействия становятся больше, чем силы взаимодействий в трехмерной сетке, и гель начинает течь. Другими словами, при достижении  $\tau_r$  обратимая упругая деформация переходит в пластическую. Для гелей СХТЗ–ПДАДМАХ на величину  $\tau_r$  влияет не только характер среды и соотношение компонентов, но и концентрации полиэлектролитов (табл. 2). Из приведенных данных видно, что увеличение концентрации используемых для приготовления гелей полиэлектролитов приводит к росту значений  $\tau_r$ , примерно в 1.6 раз, а при увеличении  $z$  с 0.5 до 1 предел текучести увеличивается в среднем в 2.7 раз.

Для оценки динамических свойств геля, а именно стабильности трехмерной сшитой сети гидрогелей при постоянном напряжении, был проведен колебательный тест с линейной частотной разверткой. Гидрогели подвергали воздействию осцилляции с частотами от 1 до 50 Гц. Про-



**Рис. 3.** Зависимость степени набухания коацерватов ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ с мольными соотношениями ионогенных звеньев 0.5 (а) и 1 (б), полученных в различных средах: бидистиллированная вода (1), 0.5 М раствор NaCl (2), 0.25 М раствор NaCl (3), фосфатный буфер с pH = 6.86 (4).

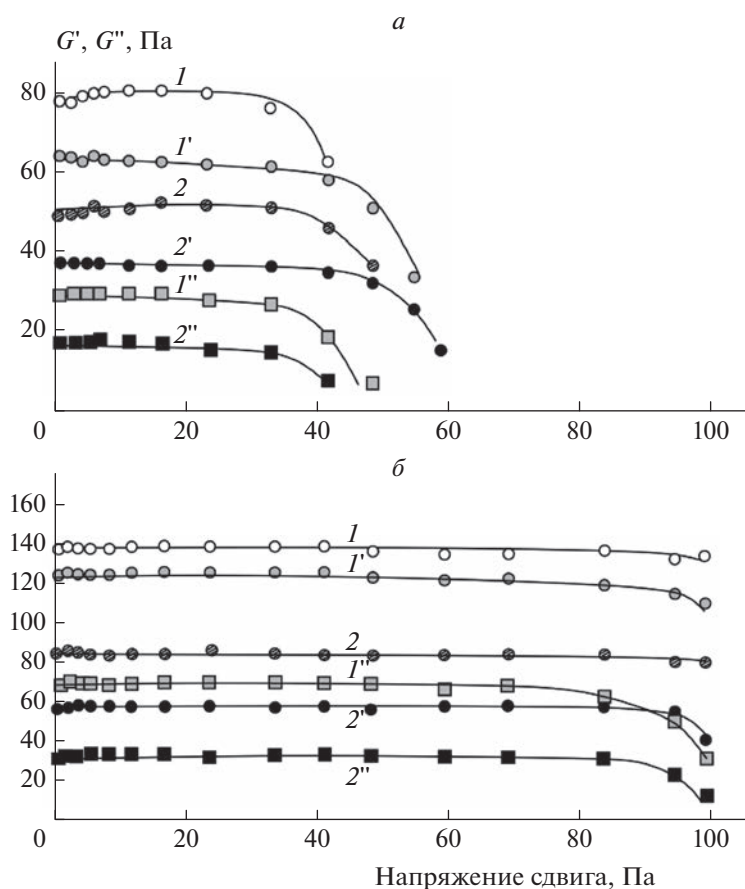
фили частотной развертки модулей  $G'$  и  $G''$  показаны на рис. 5.

Упругое поведение преобладает над вязкостным для всех приведенных систем ( $G'' < G'$ ), что говорит о формировании вязкоупругого тела, но для гелей различных составов имеет место разница в механической прочности. На представленных кривых видно, что при небольших частотах осцилляции (до  $\sim 30$  Гц) происходит резкий рост значений модуля  $G'$ , а при достижении частоты  $\sim 32$  Гц для всех систем наблюдается линейный ход кривой, что может указывать на преимуще-

ственно упругое поведение при сравнительно небольшой диссипации энергии. Для водных и солевых растворов рост модуля потерь происходит постепенно, а для систем, полученных в фосфатном буфере, наблюдается наибольший рост  $G''$ , что может свидетельствовать о развитии пластической деформации в исследуемой области напряжений сдвига.

Для геля на основе ПЭК, содержащего эквивалентное количество заряженных групп, происходит формирование более прочной сетки, что отражается в значениях модуля накоплений и согласуется с данными теста амплитудной развертки. В ПЭК-1 наибольшее значение  $G'$  наблюдалось для комплекса, образованного в среде фосфатного буферного раствора, что обусловлено ионизацией максимального числа ионогенных групп. Из приведенных на рис. 5 результатов ацилляционного теста видно, что механическая прочность гидрогелей с  $z = 1$  меняется в ряду  $G'$  (буферный раствор с pH = 6.86)  $>$   $G'$  ( $H_2O$ )  $>$   $G'$  (0.05 М раствор NaCl)  $>$   $G'$  (0.25 М раствор NaCl).

В случае положительно заряженного ПЭК-0.5 лиофилизующий полиэлектролит (СХТЗ) находится в системе в недостаточном для полного взаимодействия ионогенных групп количестве, тем самым число гидрофильных областей в виде структурных дефектов сетки и непрореагировавших функциональных групп (аминогрупп остатков 2-амино-2-дезоксид-глюкозы и четвертичных аммониевых групп) больше, чем в геле с  $z = 1$ . Введение низкомолекулярного электролита приводит к уменьшению прочностных свойств материала, что согласуется со значениями пределов текучести и тестом амплитудной развертки. Однако с увеличением количества хлорида натрия в системе не происходит ожидаемого уменьшения модуля  $G'$ , а наоборот, величина его растет. Такую закономерность можно связать с тем, что высокая концентрация низкомолекулярных ионов в дисперсионной среде приводит к их неравномерному распределению на межфазной границе с гелем, в результате чего, согласно мембранному равновесию Доннана, осмотическое давление внутри геля уменьшается, и поэтому гель приобретает более плотную структуру. Также вероятную причину роста модуля накоплений при увеличении концентрации хлорида натрия может объяснить тот факт, что добавление низкомолекулярной соли может делать образующиеся ионные связи более лабильными, что приведет к “залечиванию” дефектов структуры в отличие от сред с низкой ионной силой, где образующиеся дефекты фиксированы. Изменение прочностных свойств для данных гелей в водной среде с pH = 6.86 аналогично системам состава ПЭК-1.



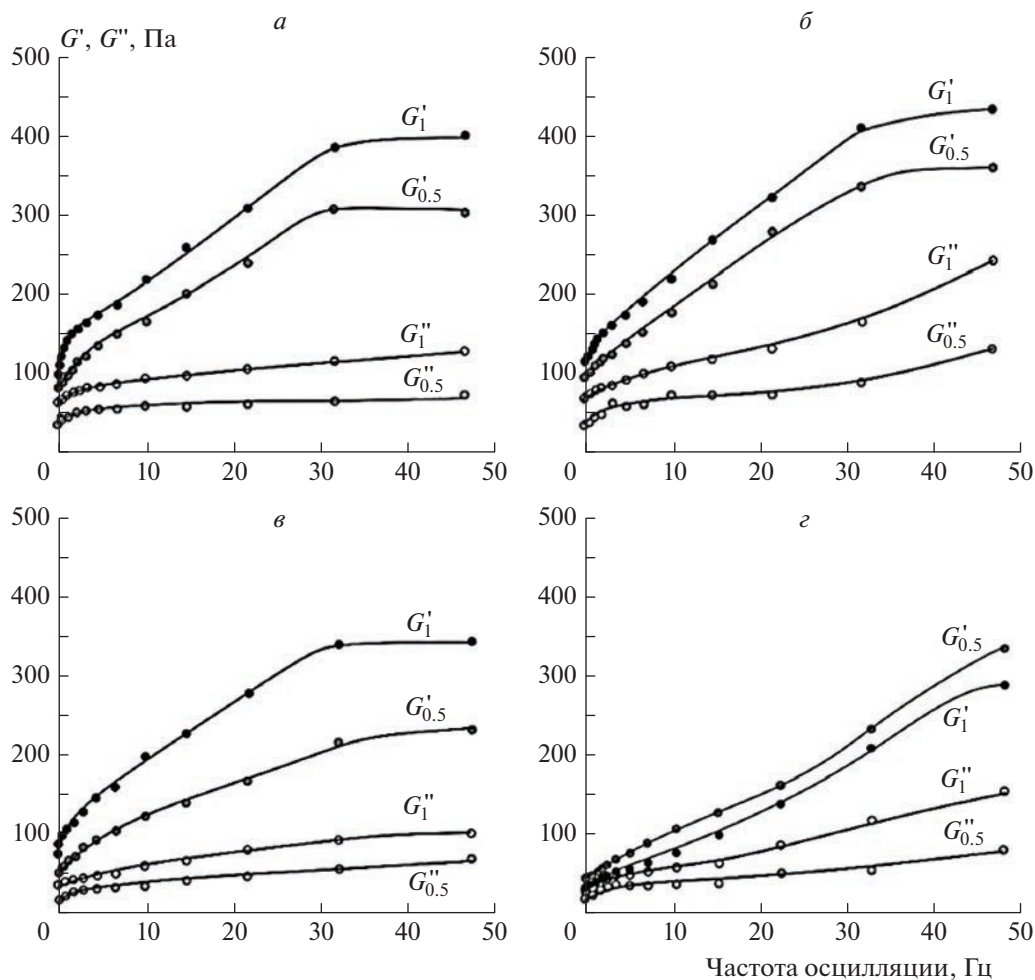
**Рис. 4.** Зависимость модулей накоплений ( $I$ ,  $I'$ ,  $I''$ ) и потерь ( $2$ ,  $2'$ ,  $2''$ ) от напряжения сдвига для гелей на основе ПЭК-0.5 (а) и ПЭК-1 (б). Частота осциллирующего напряжения – 1 Гц; амплитуда напряжения – 1 Па;  $I$ ,  $2$  – буферный раствор (рН = 6.86);  $I'$ ,  $2'$  –  $H_2O$ ;  $I''$ ,  $2''$  – 0.25 М раствор NaCl.

Таким образом, полученные на основе ПЭК СХТЗ–ПДАДМАХ с эквимольным количеством заряженных групп гидрогели характеризуются формированием прочной трехмерной сетки, и их вязкоупругое поведение в большей степени зависит от присутствия низкомолеку-

лярного электролита. Разработанный подход к созданию упруго-вязких систем может быть реализован при создании гелеобразных полимерных материалов, способных к самоорганизации в системы с регулируемыми характеристиками структуры.

**Таблица 2.** Значения предела текучести  $\tau_T$  для гелей СХТЗ–ПДАДМАХ

Концентрации полимерных растворов, г/дл	Среда раствора	$\tau_T$ , Па	
		$z = 0.5$	$z = 1.0$
1.0	бидистиллированная вода	$58.32 \pm 1.9$	$144.81 \pm 2.2$
	0.05 М раствор NaCl	$34.12 \pm 1.1$	$132.74 \pm 2.7$
	0.25 М раствор NaCl	$46.63 \pm 1.6$	$108.3 \pm 2.7$
	буферный раствор (рН = 6.86)	$56.04 \pm 1.9$	$137.41 \pm 4.1$
2.0	бидистиллированная вода	$99.34 \pm 3.6$	$229.1 \pm 7.6$
	0.05 М раствор NaCl	$60.24 \pm 2.2$	$214.79 \pm 7.1$
	0.25 М раствор NaCl	$73.76 \pm 2.8$	$104.64 \pm 4.7$
	буферный раствор (рН = 6.86)	$115.89 \pm 4.5$	$242.08 \pm 7.8$



**Рис. 5.** Зависимость модулей накоплений и потерь от частоты осцилляции для гелей на основе ПЭК-0.5 и ПЭК-1 в различных средах: *a* – бидистиллированная вода; *b* – фосфатный буферный раствор; *c* – 0.05 М раствор NaCl; *d* – 0.25 М раствор NaCl.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показана возможность и проанализированы причины получения гидрогелей набуханием осадков СПЭК на основе СХТЗ и ПДАДМАХ. Установлено, что увеличение количества межмолекулярных связей в структуре получаемых осадков и формирование более плотной сетки зацеплений приводит к уменьшению равновесных объемных степеней набухания. В целом, гидрогели, полученные на основе ПЭК-0.5 и ПЭК-1, представляют собой упруго-вязкие тела, прочность пространственной сетки которых обуславливает возможность образования систем с пределом текучести. При изучении влияния условий получения ПЭК на структурно-механическое поведение гелей выявлено, что изменение мольного соотношения в большей степени сказывается на структурировании системы, чем концентрация исходных полиэлектролитов.

Изменение ионной силы и pH среды позволяет управлять реологическими характеристиками гелей. В случае ПЭК-0.5 добавление небольшого количества низкомолекулярного электролита приводит к уменьшению упругих свойств геля, но с увеличением количества NaCl в системе происходит сжатие и “усадка” структуры вследствие неравномерного распределения ионов между гелем и дисперсионной средой. Для ПЭК-1.0 характерна другая зависимость: с ростом числа низкомолекулярных ионов упругие свойства гелей стабильно уменьшаются, так как происходит уменьшение плотности сетки геля из-за диссоциации ионных связей. В случае систем на основе буферных растворов вязкоупругое поведение гелей ожидаемо: при pH = 6.86 происходит увеличение упругих свойств гелей по сравнению с системами, полученными в водных средах.



Работа подготовлена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-33-90069/20.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoffman A.S.* // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2012. V. 64. P. 18; <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>
2. *Ruel-Garie'py E., Leroux J.C.* // *Eur. J. Pharmacol.* 2005. V. 58. P. 409; <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2004.03.019>
3. *Catoira M.C., Fusaro L., Francesco D.D. et al.* // *J. Mater. Sci. – Mater. Med.* 2019. V. 30. № 10. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s10856-019-6318-7>
4. *Шуригина А.С., Галина А.Р., Лаздин Р.Ю. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070098>
5. *Шуригина А.С., Галина А.Р., Кулиш Е.И.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 4. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040082>
6. *Кабанов В.А.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 1. С. 5.
7. *Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 1999. Т. 41. № 12. С. 1966.
8. *Измурдов В.А.* // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 4. С. 401.
9. *Hamad F.G., Chen Q., Colby R.H.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2018. V. 39. № 15. P. 5547–5555; <https://doi.org/10.1002/macm.201800401>
10. *Rumyantsev A.M., Jackson N.E., De Pablo J.J.* // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2021. V. 12. № 1. P. 155; <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-042020-113457>
11. *Shahid B., Yin Y.T., Ramesh S. et al.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2017. V. 139. P. 38; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.03.014>
12. *Mart'inez-Ruvalcaba A., Chornet E., Rodrigue D.* // *Carbohydr. Polym.* 2007. V. 67. № 4. P. 586; <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.033>
13. *Mura C., Nácher A., Merino V. et al.* // *Colloids Surf., B.* 2012. V. 94. P. 199; <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.01.030>
14. *De la Torre P.M., Torrado S.* // *Biomaterials.* 2003. V. 24. № 8. P. 1459; [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00541-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00541-0)
15. *Сливкин Д.А., Лапенко В.Л., Сафонова О.А. и др.* // *Вестн. Воронежского гос. ун-та.* 2011. № 2. С. 214.
16. *Kato Y., Onishi H., Mashida Y.* // *Biomaterials.* 2004. V. 25. № 5. P. 907; [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00598-2](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00598-2)
17. *Yan C., Gu J., Hou D. et al.* // *Intern. J. Biol. Macromol.* 2015. V. 72. P. 751; <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.031>
18. *Шуригина А.С., Бабунова М.В., Чернова В.В. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2020. Т. 62. № 4. С. 294; <https://doi.org/10.31857/S2308112020040100>
19. *Бабунова М.В., Мустакимов Р.А., Кулиш Е.И.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 9. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090028>
20. *Sanchez L.M., Petri D.F.S., Melo Carrasco L.D. et al.* // *J. Nanobiotechnol.* 2015. V. 13. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1186/s12951-015-0123-3>
21. *Бадькова Л.А., Мударисова Р.Х., Колесов С.В.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 1. С. 88; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010033>
22. *Бабунова М.В., Мустакимов Р.А., Бакирова Э.Р.* // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 1. С. 42; <https://doi.org/10.31857/S0044461822010054>
23. *Васильев В.П.* *Аналитическая химия.* Т. 1. М.: Высшая школа, 1989. С. 256.
24. *Тагер А.А.* *Физико-химия полимеров.* Изд. 4-е, перераб. и дополн. М.: Науч. мир, 2007.
25. *Ferreira S.B., Moço T.D., Borghi-Pangoni F.B. et al.* // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2016. V. 55. P. 164; <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.10.026>
26. *Ильин С.О., Куличихин В.Г., Малкин А.Я.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2013. Т. 55. № 8. С. 1071; <https://doi.org/10.7868/S0507547513070052>
27. *Karvinen J., Ihalainen T.O., Calejo M.T. et al.* // *Mater. Sci. Eng., C.* 2019. V. 94. P. 1056; <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.048>