



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.133>
УДК 678.82:678.046

О.В. ЗІНЧЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0002-7455-7448

В.Д. ЄЖОВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0001-6847-0293

О.Л. ТОЛСТОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0001-6016-9308

e-mail: a.tolstov@ukr.net

РЕЛАКСАЦІЙНА І СОРБЦІЙНА ПОВЕДІНКА ТЕРМОЧУТЛИВИХ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ ЗШИТОГО ПВС, ПОЛІ(2-ЕТИЛ-2-ОКСАЗОЛІНУ) ТА АНІЗОТРОПНИХ СТРУКТУР СРІБЛА

Сольвоотермальним методом із використанням полімерних стабілізаторів різного типу отримано частинки металевого срібла різної просторової будови. Встановлено, що використання стабілізатора полівінілпіролідону дає змогу отримати мікрволокна металевого срібла діаметром 3,8–4,2 мкм і співвідношенням довжина/діаметр до 30. Методом рентгенографії підтверджено природу утворених анізотропних частинок металу. При використанні анізотропних частинок срібла отримані нові термочутливі композитні гідрогелі зі структурою напів-взаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС) із матрицею на основі просторово зшитого полівінілового спирту (ПВС) і лінійного високогідрофільного полімеру полі(2-етил-2-оксазоліну) (ПЕОЗ). Методом динамічної механічної спектроскопії визначено вплив складу та будови полімерної матриці, а також неорганічного наповнювача на структурну організацію гідрогелів. Наявність лінійного гідрофільного ПЕОЗ, а також анізотропного металевого наповнювача в ПВС матриці призводить до зниження модуля пружності (E') з 275 до 222–230 МПа та зростання модуля механічних втрат (E'') з 41,0 до 45,5 МПа гідрогелів за кімнатної температури, що частково спричинено погіршенням структурування композитів внаслідок високого рівня сольватації полімерних складових матриці. За підвищеної температури відбувається перерозподіл сітки водневих зв'язків полімер-сорбат і збільшення впливу взаємодії між макроланцюгами ПЕОЗ і ПВС, що покращує енергодисипаційні характеристики ненаповненої системи. Наповнювач, завдяки високій спорідненості з аміновмісними ланцюгами ПЕОЗ та їх локалізації поблизу поверхні частинок металу, погіршує полімер-полімерні взаємодії та знижує еластичні характеристики матриці композиту. Як результат, коефіцієнти дифузії та проникності композитних гідрогелів сягають $1,06\text{--}1,50\cdot 10^{-9}$ cm^2/c і $0,83\text{--}1,09\cdot 10^{-9}$ $\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{c})$ відповідно, що значно вище, ніж для ПВС матриці різного ступеня зшивання. Наявність у композитних гідрогелях водневих зв'язків різної енергії спричиняє появу декількох релаксаційних переходів полімерної матриці завдяки різним рівням сегментальної мобільності окремих її фрагментів. Різниця в температурному інтервалі нижньої критичної температури розчину (НКТР) гідрогелевих систем, як головного показника термочутливості, визначена із залежностей $E'(T)/dT$ (62–70 °C) та $\Delta\chi(T)/dT$ (67–70 °C), пов'язана з кінетичними особливостями дифузії сорбату, що уповільнює процес фазового поділу за НКТР гідрогелів. Фазовоінверсійні процеси в гідрогелях із 5 %-вим вмістом ПЕОЗ за досягнення НКТР супроводжуються втратою 32–73 % сорбату, причому температурна чутливість гідрогелів, наповнених анізотропними частинками срібла, значно перевищує показник ненаповненої напів-ВПС.

Ключові слова: полівініловий спирт, полі(2-етил-2-оксазолін), гідрогелі, термочутливість, анізотропний наповнювач, властивості.

Цитування: Зінченко О.В., Єжова В.Д., Толстов О.Л. Релаксаційна і сорбційна поведінка термочутливих гідрогелів на основі зшитого ПВС, полі(2-етил-2-оксазоліну) та анізотропних структур срібла. *Полімерний журнал*. 2021. **43**, № 2. С. 133—142. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.133>

Вступ

Полімерні матеріали, чутливі до зовнішніх дій, як один з видів *smart*-матеріалів, інтенсивно вивчаються протягом останнього часу завдяки широким можливостям їх застосування, зокрема як сенсорних матеріалів, носіїв лікарських засобів, поверхонь з регульованою гідрофобністю, заміників природних тканин тощо [1–3]. Серед полімерів, що окремо або у складі композитів використовують для створення *smart*-матеріалів, фундаментального значення та широких перспектив практичного застосування набули полі(*N*-ізопропілакриламід), його кополімери та інші *N*-алкільовані похідні поліакриламідів [4], полівінілпропілактан [5], полі(2-етил-2-оксазолін) (ПЕОЗ) [6], полімери (мет)акрилових кислот [7] тощо.

Більшість із зазначених полімерів мають досить високі температури склування та високу гідрофільність, але найбільш цікаві фазовоінверсні характеристики їхніх систем із розчинниками, зокрема з водою, як основним компонентом біологічних середовищ, при зміні зовнішніх умов – температури, рН, зовнішніх фізичних полів тощо. Температурна чутливість, як одна з характеристик *smart*-матеріалів, визначається наявністю нижньої або верхньої критичної температури розчину (НКТР або ВКТР відповідно). За температури, нижчої за НКТР або вищої за ВКТР, складові системи сумісні. За інших температур система полімер–розчинник нестабільна та частково сумісна, що спричиняє руйнування сітки водневих (сольватних) зв'язків полімер–розчинник, зниження ступеня сольватації полімеру та виділення його в окрему фазу з втратою молекулярним клубком сольватуючого агента. Матеріали з такими властивостями перспективні при застосуванні, оскільки зміна зовнішніх умов дає змогу впливати на склад, прозорість, провідність, проникність, релаксаційні та фізико-механічні властивості полімерних систем.

Значну перевагу та прикладну цінність подібним матеріалам надають специфічні поліфункціональні модифікатори, для яких властиві певні корисні характеристики – структуруючі, плазмонні, біосумісність, біологічна активність тощо. Одним із таких перспективних модифікаторів і наповнювачів

є анізотропні структури срібла – стержні та волокна [8, 9]. Зазвичай галузь їх застосування обмежена створенням електродів для фотоелектричних перетворювачів [10], електронних пристроїв та суперконденсаторів [11–13]. Але практичне використання полімерної матриці можна поширити на створення сенсорів біологічно-активних сполук [14], матеріалів, чутливих до механічних навантажень [15], полімерних композитів, у тому числі гідрогелів, медичного призначення [16].

Для встановлення закономірностей структурування наповнених термочутливих гідрофільних полімерних композитів за наявності активного анізотропного наповнювача була відпрацьована методика отримання структур металевого срібла за наявності полімерних активних стабілізаторів різної функціональності. Отримані полімерні гідрогелі, що складаються з полімерної матриці зі структурою напів-ВПС на основі високогідрофільних складових – просторово зшитого полівінілового спирту (ПВС) і полі(2-етил-2-оксазоліну), наповнені синтезованими мікрволокнами металевого срібла. Вивчено закономірності зміни структурних і ліофільних характеристик отриманих гідрогелів у температурному діапазоні 20–90 °С під дією термочутливої лінійної полімерної складової та активного наповнювача.

Експериментальна частина

Матеріали.

В роботі використано полівініловий спирт (ПВС) із $M_w = 40000$, полі(2-етил-2-оксазолін) із $M_w = 200000$, глутаровий альдегід (ГА, 50 %-вий водний розчин). Як промотор альдольної конденсації матриці для просторового зшивання ПВС у реакційну суміш вводили каталітичну кількість HCl. Для отримання металевих структур срібла використовували срібло нітрат ($AgNO_3$, х.ч.), мідь (II) хлорид ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, ч.д.а.), а також етиленгліколь (ЕГ, 99 %), ізопропанол і дистильовану воду як розчинники. Серед потенційних водорозчинних полімерних стабілізаторів були вибрані ПВС, поліпропіленгліколь (ППГ) із $M_w = 3000$, поліетиленгліколь (ПЕГ) із $M_w = 6000$, полівінілпіролідон (ПВП) із $M_w = 35000$ і поліакриламід (ПААм) із $M_w = 10000$.

Синтез анізотропних частинок срібла.

Частинки металевго срібла отримували сольвотермальним методом за наявності активатора нуклеації CuCl_2 та при використанні полімерних стабілізаторів згідно з методикою [15]. Отримані частинки металу відділяли центрифугуванням, промивали ізопропанолом і використовували у вигляді дисперсії за концентрації 100 мг/мл для отримання наповнених композитних гідрогелів.

Отримання термочутливих композитних гідрогелів ПВС-ПЕО3-Ag відбувалося шляхом змішування 10 %-вих розчинів ПВС і ПЕО3 за потрібного співвідношення за температури 50 °С. До суміші додавали дисперсію частинок срібла та продовжували змішування для рівномірного розподілу дисперсної фази. Далі в реакційну суміш вводили глутараль і катализатор та методом поливу наносили на підігріту скляну підкладку для формування просторово зшитого ПВС, напів-ВПС або композитних гідрогелів. Зшивання в результаті альдольної конденсації ГА та ОН груп макроланцюгів ПВС у статичному режимі протягом 1 год дає змогу отримати плівкові зразки гідрогелів. Методом діалізу в дистильованій воді зі зразків гідрогелів видаляли непрореаговані реагенти та рівноважно набухлі зразки використовували для досліджень. За необхідності, плівки гідрогелів сушили за кімнатної температури, далі за температури 60 °С до постійної ваги.

Методи дослідження.

Ефективність методу отримання анізотропних структур металевго срібла під впливом полімерних стабілізаторів різної будови перевіряли шляхом вимірювання статистичного розподілу частинок срібла за розмірами за допомогою методу оптичної мікроскопії на приладі Olympus VX53M. Визначення розмірних характеристик частинок металу проводили за допомогою програмного забезпечення ImageJ.

Рентгенографічні дослідження кристалічної структури металевго срібла проводили на дифрактометрі Bruker D8 Advance з використанням Cu-K_α випромінювання, монохроматизованого Ni -фільтром ($\lambda = 0,15406$ нм).

Сорбційні властивості композитів вивчали гравіметрично методом сорбції/десорбції води плівковими матеріалами за ізотермічних умов. За результатами вимірювань проведені розрахунки дифузійних параметрів гідрогелевих

систем. Термочутливість композитів вимірювали дискретно за ступенем рівноважного набухання композитів.

Релаксаційну поведінку гідрогелів визначали методом динамічної механічної спектроскопії на приладі DMA Q800 в інтервалі температур від 20 до 90 °С за швидкості підвищення температури 10 °С/хв.

Результати досліджень та їх обговорення

Відомий метод сольвотермального синтезу анізотропних металевих структур срібла, оснований на сольволизі та відновленні Ag^+ за підвищеної температури під дією етиленгліколю або інших органічних поліолів, як слабких відновників, і за відсутності води, що може спричинити гідроліз і утворення кристалічного Ag_2O , який за умов реакції (слабкий відновник, гетерогенні умови) важко відновити до металу, та без доступу повітря, що легко окиснює нанокристали срібла.

Наявність у складі реакційного середовища іонів Cu^{2+} ініціює процес нуклеації та утворення нанокристалів срібла, ріст яких регулюється процесом відновлення та дією полімерних стабілізаторів, що здатні селективно та з різною енергією взаємодіяти з окремими площинами нанокристалів срібла. Раніше селективність взаємодії функціональних груп стабілізаторів і поверхні металів було встановлено при вивченні сорбційної здатності та стабілізуючої активності органічних сполук різного типу щодо нанокристалів срібла за різного співвідношення площин $\{100\}$ та $\{111\}$ [17, 18]. Підтвердженням взаємодії атомів на поверхні частинок металу з електронодонорними групами стабілізаторів є поява бімодального максимуму $1s$ N на спектрі рентгенівської фотоemisійної спектроскопії наночастинок золота, вкритих моношаром N-метилпіролідону [19]. Вказана взаємодія має хемісорбційну природу, при цьому її енергія, та, відповідно, міцність зв'язків Me-X як для поверхні срібла, так і золота, зростає в ряду електронодонорних атомів: O (гідроксил) < N (амін, амід) < S (тіол) [18, 19]. Крім того, для стабілізаторів з об'ємними функціональними групами та великими за розміром молекулами, як для олігомерів, так і полімерів, характерна здатність впливати на

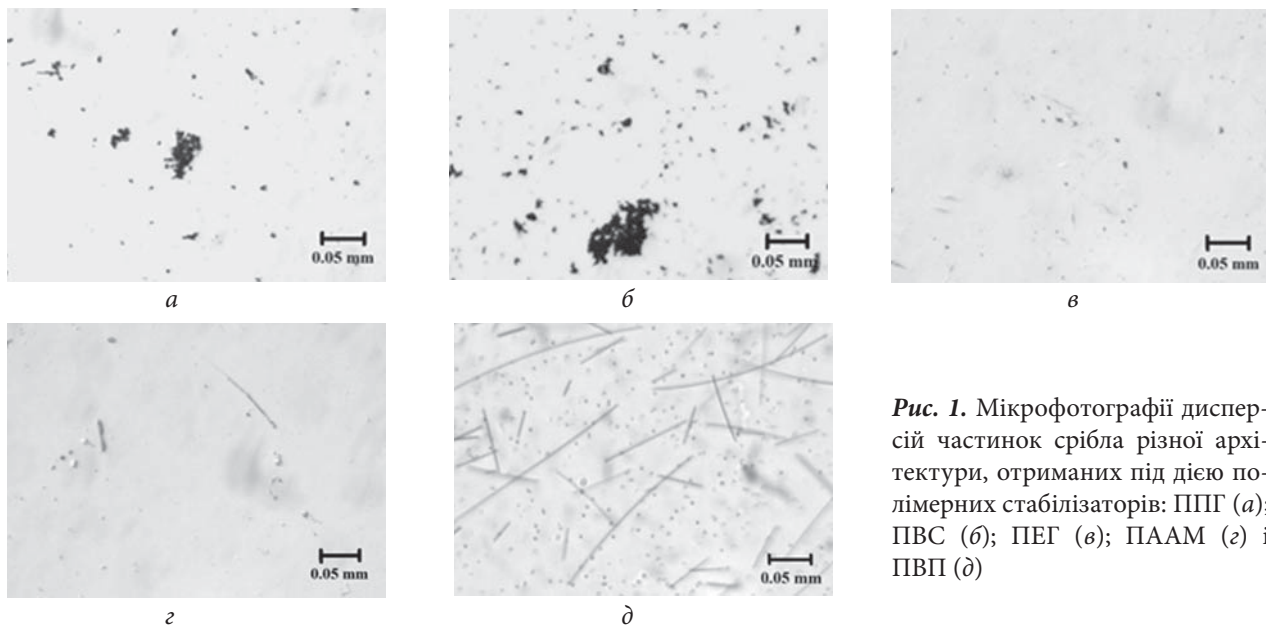


Рис. 1. Мікрофотографії дисперсій частинок срібла різної архітектури, отриманих під дією полімерних стабілізаторів: ППГ (а); ПВС (б); ПЕГ (в); ПААМ (г) і ПВП (д)

швидкість росту кристалів металу за рахунок стеричних обмежень [15, 18]. Сукупність цих механізмів забезпечує формування анізотропних структур металевго срібла.

Аналіз морфології частинок металевго срібла, отриманих за наявності різних полімерних стабілізаторів (рис. 1), свідчить про різну ефективність їхньої стабілізуючої дії внаслідок різної хімічної будови молекули та спорідненості окремих функціональних груп стабілізаторів зі сріблом. При використанні як стабілізаторів ППГ, ПВС і ПЕГ не спостерігається помітної анізотропії частинок металу (рис. 1а–в) через відносно низьку спорідненість О-вмісних функціональних фрагментів стабілізаторів зі сріблом і неселективну взаємодію полярних груп стабілізаторів з площинами {100} та {111} нанокристалів металу. В цьому випадку

стеричний фактор незначний у процесі утворення частинок металу. Як результат, отримані частинки металевго срібла мають переважно сферичну форму та низьку агрегаційну стійкість ($d_{\text{ППГ-Ag}} = 4,3 \pm 1,5$ мкм; $d_{\text{ПВС-Ag}} = 5,5 \pm 2,1$ мкм). Слід зазначити, що сегменти макроланцюга ПЕГ, крім стабілізуючої дії, здатні відновлювати Ag^+ [20], що приводить до зменшення довжини молекул стабілізатора, зміни його функціональності та підвищення агрегаційної стійкості частинок металу ($d_{\text{ПЕГ-Ag}} = 3,8 \pm 1,2$ мкм).

На відміну від О-вмісних полімерних стабілізаторів, ПААм і ПВП – більш ефективні структуруючі агенти для частинок срібла (рис. 1г, д). Зокрема, для систем Ag–ПААм характерна поява частинок металу видовженої форми довжиною (l) до 110 мкм і діаметром

Таблиця 1. Склад і параметри молекулярної мобільності термочутливих гідрогелів

Зразок	Склад, % мас.				Динамічний механічний аналіз				
					E , МПа	E' , МПа		T_a , °C	T_{al} , °C
	30 °C	30 °C	70 °C						
1	90	10	0	0	275	41,9	15,7	58,1	67,6
2	93	7	0	0	-	-	-	-	-
3	95	5	0	0	-	-	-	-	-
4	90	5	5	0	230	41,3	17,5	59,0	76,7
5	89,5	5	5	0,5	222	45,5	14,3	54,5	-
6	89	5	5	1	-	-	-	-	-

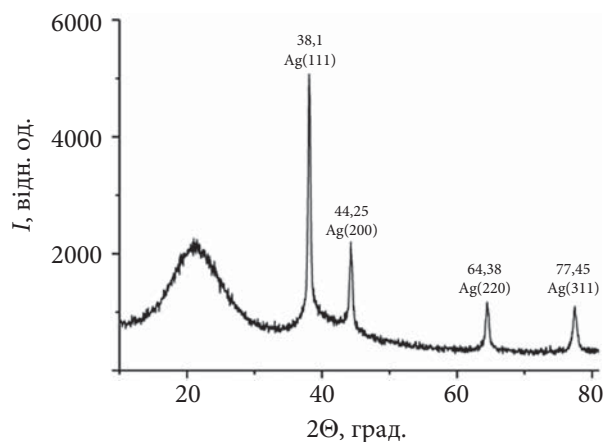


Рис. 2. Дифрактограма мікрОВОлокон срібла, отриманих сольвотермальним методом за наявності ПВП

$d = 3,7\text{--}4,5$ мкм, але вони є мінорним компонентом отриманої дисперсної системи, оскільки її переважну частку становлять сферичні частинки ($d_{\text{ПААМ-Ag}} = 4,5 \pm 1,4$ мкм). Натомість частинки срібла, отримані за наявності ПВП, характеризуються високою часткою анізотропних структур срібла з $l = 25\text{--}115$ мкм і $d = 3,8\text{--}4,2$ мкм. Просторова конформація піролідонівих циклів та обмежена рухливість високомолекулярного ПВП, а також його висока спорідненість зі сріблом [15], зумовлює покращену доступність атомів-донорів електронних пар, зокрема N, до поверхні нанокристалів срібла та забезпечує взаємодію груп $\equiv\text{N}$: полімерного стабілізатора з атомами Ag площини $\{100\}$ на поверхні частинок металу, в той час як площина $\{111\}$ набуває більшої активності в процесі росту нанокристалів за обраних умов. У результаті сукупності ефектів відбувається утворення анізотропних структур металу за співвідношення l/d від 6 до 30. Дифрактограма очищеного зразка мікрОВОлокон металевого срібла наведена на рис. 2. Отримані анізотропні частинки мають типові рефлекси кристалічної ґратки металевого срібла, зокрема рефлекси площин $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ і $\{311\}$ нанокристалів з кутовим положенням $38,10$; $44,25$; $64,38$ і $77,45^\circ$ відповідно. Іншим продуктом, що утворюється в результаті сольвотермального процесу синтезу, є частинки срібла сферичної форми розміром $3,9 \pm 0,9$ мкм. Отже, після очищення мікрОВОлокна срібла були використані для модифікування термочутливих полімерних матриць

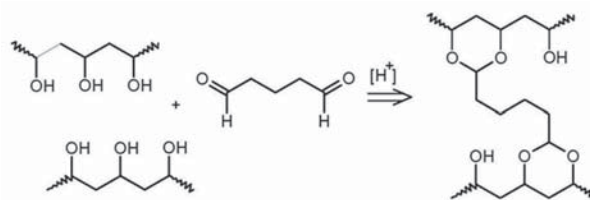


Рис. 3. Схема реакції альдольної конденсації ПВС за участю глутаралу в процесі формування гідрогелів

ПВС-ПЕОЗ при отриманні композитних гідрогелів.

При отриманні композитів у розчин суміші ПВС і ПЕОЗ із диспергованими анізотропними частинками срібла вводили глутаровий альдегід і каталізатор HCl. Глутараль, який за своєю природою є діальдегідом, за наявності каталітичної кількості H^+ бере участь в альдольній конденсації з OH групами макромолекул і спричиняє зшивання ПВС (рис. 3) та утворення гідрогелів різного типу, в тому числі композитів, наповнених анізотропними частинками металу. Склад отриманих зразків, а також результати динамічного механічного аналізу зшитої ПВС матриці, ПВС-ПЕОЗ напів-ВПС і композиту, наповненого мікрОВОлокнами срібла, у рівноважному набухлому стані, наведено в табл. 1.

Спектри ДМА обраних зразків гідрогелів наведені на рис. 4. Як видно з кривих ДМА, модуль пружності (E') закономірно зменшується з ростом температури незалежно від складу композиту. Зменшення ступеня зшивання ПВС матриці разом із введенням високогідрофільної складової (ПЕОЗ) і наповнювача зменшує E' . Такі зміни для наповненої системи пояснюються більшою енергією водневих зв'язків між OH групами ПВС і молекулами сорбату, ніж зв'язків між полярними групами макроланцюгів матриці та атомами на поверхні частинок срібла.

Особливу увагу в процесі структурних досліджень слід звернути на характер змін модуля механічних втрат (E''). За температури нижче НКТР максимальне значення E'' спостерігається для наповненого гідрогелю, що свідчить про найменш щільну упаковку полімерної матриці внаслідок її нерівномірного просторового зшивання, спричиненого наявністю частинок анізотропного наповнювача. Подібна

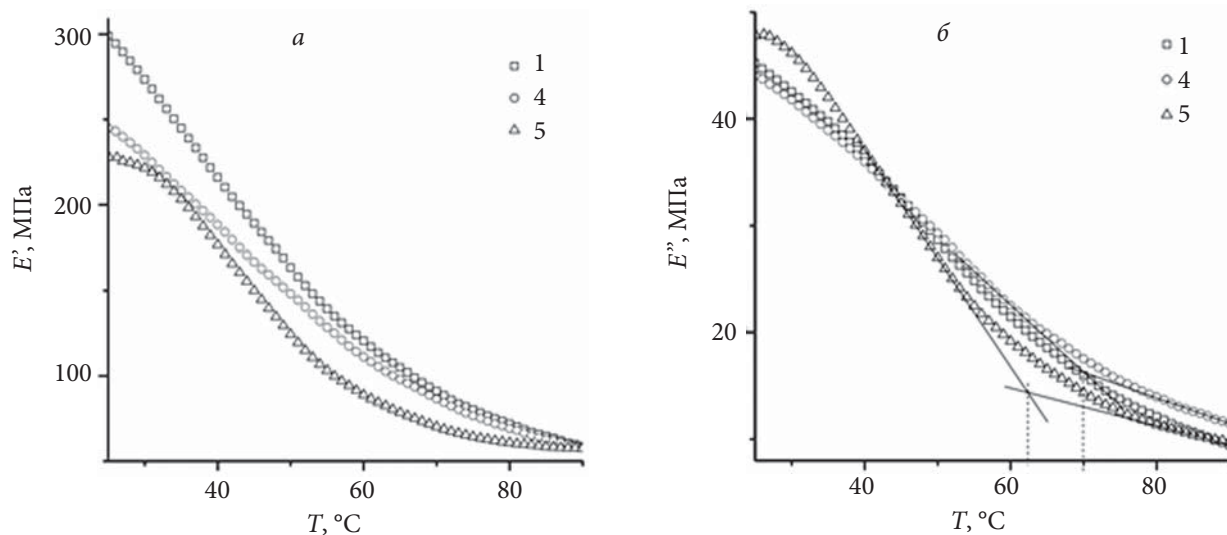


Рис. 4. Температурні залежності модулів пружності (а) та механічних втрат (б) за даними ДМА для зразків гідрогелів. Номери кривих відповідають номерам зразків у табл. 1

поведінка, зазвичай, спостерігається для аморфізованих полімерних систем із невпорядкованою упаковкою макроланцюгів і підвищеним вільним внутрішнім об'ємом, що забезпечує більш ефективну дисипацію механічної енергії з можливістю перетворення надлишкового механічного навантаження в деформацію матриці та, за потреби, в теплову енергію.

Менші та близькі за величиною значення E'' ($\Delta E''$ в межах $\pm 1,5\%$), відмічені для напів-ВПС і зшиті ППС матриці, відображають їхню схожу поведінку за помірної температури (до $35\text{ }^\circ\text{C}$). Однак, у результаті формування розвиненої сітки водневих зв'язків і відсутності впливу гетерогенного наповнювача на процеси структуроутворення при зшиванні полімерних систем, такі ненаповнені системи мають помітно більшу структурну впорядкованість.

За підвищеної температури ($70\text{ }^\circ\text{C}$) властивості зразків змінюються, що зумовлено різною енергією сольватних і полімер-полімерних водневих зв'язків, а також можливістю взаємодії полярних груп полімерної матриці з поверхнею металевих срібла. ППС [21] та, особливо, ПЕОЗ [22] – відомі стабілізатори частинок високодисперсних металів завдяки наявності електродонорних функціональних груп. Крім того, за просторовою будовою функціональні фрагменти ПЕОЗ схожі з піролідонними циклами ПВП. За підвищеної температури процес втрати сорбату полімерною

матрицею супроводжується фазовим поділом системи ПЕОЗ– H_2O зі зменшенням рівня сольватації полімеру та компактуванням його молекул (рис. 5).

Сукупність зазначених вище перетворень, що відбуваються за підвищеної температури, призводять до зміни рівня впорядкування макроланцюгів полімерних складових зразка 4, що позначається на найбільшій серед досліджених зразків величині E'' . У той же час, для наповненої системи (зразок 5), через часткову втрату сольватних оболонок полярних груп ПЕОЗ і ППС, підвищується рівень взаємодії полімер-наповнювач і система сягає покращеного компактування макроланцюгів матриці, що видно з мінімального значення E'' . Зшитий ППС має проміжне значення E'' , оскільки структурування системи обмежено великою кількістю водневих зв'язків між ОН групами макроланцюгів внаслідок повільнішої втрати

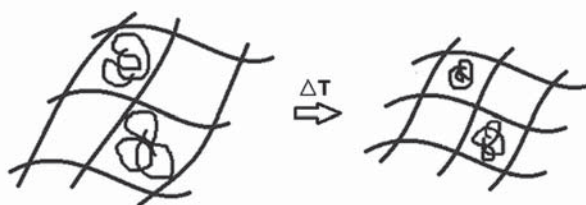


Рис. 5. Схема фазового поділу в композитних гідрогелях після досягнення НКТР

Таблиця 2. Сорбційно-дифузійні характеристики композитних гідрогелів

Зразок	χ_{\max}^0 , %	НКТР ^{сорб} , °C	$\Delta\chi$, % (65→76 °C)	Коефіцієнт дифузії ($K_d \cdot 10^{-10}$), см ² /с	Коефіцієнт сорбції (K_s), г/см ³	Коефіцієнт проникності ($K_p \cdot 10^{-10}$) г/(см·с)
1	63	-	3	2,74	0,52	1,42
2	78	-	11	4,04	0,61	2,46
3	105	-	17	7,62	0,66	5,03
4	151	69,7	32	15,20	0,72	10,90
5	253	68,4	73	10,60	0,84	8,90
6	260	67,9	69	11,40	0,73	8,30

сорбату матрицею з високим ступенем просторового зшивання за підвищеної швидкості зміни температури при проведенні ДМА.

Як відомо, для системи ПЕОЗ–Н₂O діапазон НКТР, згідно з літературними даними, становить 60–63 °C [23]. Визначені за даними залежності $E''(T)/dT$ величини НКТР^{ДМА} зразків гідрогелів відрізняються, що повністю узгоджується з описаною вище релаксаційною поведінкою композитних матеріалів. Зокрема, НКТР^{ДМА} 62,4 °C для наповненого зразка підтверджує рівень структурної організації композиту з переважною локалізацією макроланцюгів ПЕОЗ поблизу поверхні структур срібла і низьким рівнем взаємодії між полярними групами макроланцюгів матриці через сітку міжмолекулярних водневих зв'язків. Раніше в літературі було зазначено відсутність помітного впливу міжмолекулярних водневих зв'язків на НКТР полімерних ланцюгів, але такий ефект відмічено для блоккополімерів, що містять олігомерні фрагменти з протонодонорними групами, НКТР яких лежать у різних температурних діапазонах, таких як полі(N-ізопропілакриламід) і ПЕОЗ, і гідрофільні блоки без протонодонорних груп [24]. Дійсно, в таких системах водневі зв'язки не здатні впливати на НКТР внаслідок досягнення НКТР однієї зі складових і подальшого компактування її фрагментів та відсутністю протонодонорних груп у будові макроланцюгів іншого температурно нечутливого полімеру, що робить його слабкоактивним у водневих взаємодіях. У випадку ПВС–ПЕОЗ напів-ВПС, термонечутлива зшита ПВС матриця містить велику кількість протонодонорних ОН груп, що здатні утворювати водневі зв'язки як між ланцюгами полімерних складових, так і з

високополярними молекулами сорбату. Саме завдяки такій нековалентній взаємодії для системи ПВС–ПЕОЗ–Н₂O (зразок 4) було відмічено зсув НКТР^{ДМА} термочутливого компонента у високотемпературну область до 69,9 °C, спричинений активним утворенням щільної сітки водневих зв'язків між ОН групами ПВС і >N–C(=O)CH₂CH₃ фрагментами ПЕОЗ при зменшенні рівня сольватації матриці при втраті молекул сорбату за підвищеної температури. Для вихідної зшитої ПВС матриці (зразок 1) при підвищенні температури спостерігається лінійне зниження E'' як результат конкурентної дії процесів повільного видалення молекул сорбату та його пластифікувальної дії.

Важливими особливостями гідрогелевих композитних матеріалів, що вимагають детального вивчення, є процеси сорбції та пов'язані з ними дифузійно-сорбційні параметри

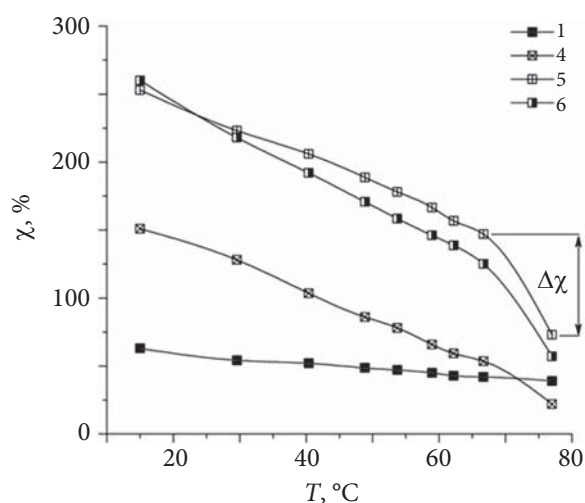


Рис. 6. Залежність рівноважного ступеня набухання гідрогелів від температури. Номери кривих відповідають номерам зразків у табл. 2

(табл. 2). З наведених даних видно, що на величину сорбційної ємності ($\chi_{\text{макс}}$) полімерних систем впливає як ступінь хімічного зшивання ПВС матриці, так і наявність високогідрофільного лінійного ПЕОЗ. Наявність анізотропного наповнювача також змінює цей показник, впливаючи на структурування полімерної матриці в процесі утворення композитів. Дифузійні параметри зразків гідрогелів змінюються відповідно до структурних особливостей отриманих гідрогелів. Зі зменшенням ступеня зшивання ПВС матриці лінійно зростають коефіцієнти дифузії (K_d), сорбції (K_c) і проникності (K_p). Збільшення K_d і K_p у 2 рази є результатом зменшення рівня структурування полімерної матриці за наявності молекулярних клубків лінійного ПЕОЗ із високою молекулярною масою та гідрофільністю. Макромолекули ПЕОЗ із такою M_w у рівноважному сольватованому стані мають досить великий розмір, щоб впливати на просторове зшивання ПВС, але при цьому через відсутність протондонорних функціональних груп не здатні брати участь у процесі альдольної конденсації. Введення анізотропного наповнювача погіршує дифузійні параметри полімерних систем, незважаючи на певні обмеження, вони залишаються на досить високому рівні у порівнянні з аналогічними показниками ПВС матриць за різного ступеня зшивання.

При вивченні сорбційних характеристик композитних гідрогелів були визначені їхні термочутливі властивості. Величини НКТР^{сорб}, визначені за кривими залежностей $\chi(T)/dT$ (рис. 6) для отриманих гідрогелів, відрізняються від показників НКТР^{DMA} і лежать в інтервалі температур 68–70 °С. Найвища НКТР^{сорб} = 69,7 °С відмічена для ненаповненої ПВС–ПЕОЗ напів-ВПС і підтверджує висновок про вплив водневих зв'язків між ОН групами термочутливого ПВС і полярними фрагментами ПЕОЗ у процесі фазової інверсії та компактизації його макроланцюгів. При цьому для зразка 4 показник втрати сорбату в результаті високотемпературного фазового поділу становить 32 %, що значно перевищує ступінь десорбції зразків зшитого ПВС ($\Delta\chi = 3\text{--}17\%$) за таких же температур. Зменшення НКТР^{сорб} на 1,3–1,8 °С для наповнених гідрогелів свідчить про відсутність помітної взаємодії між макроланцюгами ПЕОЗ і ПВС внаслідок переважної

локалізації ПЕОЗ поблизу поверхні анізотропних частинок металу, взаємодія з якою менше впливає на фазову поведінку ПЕОЗ. Як результат, $\Delta\chi$ у діапазоні НКТР для наповнених систем зростає до 69–73 %, що узгоджується з вищенаведеними поясненнями. Отже, наявність у системі ПВС–ПЕОЗ металевго наповнювача дає змогу значно посилити термочутливі характеристики композитних гідрогелів внаслідок обмеження полімер-полімерної взаємодії та спорідненості термочутливої полімерної складової і металевго срібла.

Висновки

Методом сольвотермального відновлення синтезовані частинки металевго срібла різної просторової будови. Полімерні стабілізатори з N-вмісними полярними групами дають змогу отримати анізотропні частинки срібла. Мікро волокна металевго срібла за співвідношення довжина/діаметр до 30 отримані за стабілізуючої дії полівінілпіролідону. Анізотропні частинки металевго срібла, структура яких підтверджена методом рентгенографії, були використані для створення нових термочутливих композитних гідрогелів з матрицею типу напів-ВПС на основі просторово зшитого полівінілового спирту та лінійного високогідрофільного полі(2-етил-2-оксазоліну). Методом DMA визначено вплив термочутливого високогідрофільного полімеру ПЕОЗ та анізотропного металевго наповнювача на структурну організацію гідрогелевих систем у процесі їх формування. Введення ПЕОЗ і наповнювача в ПВС матрицю призводить до зменшення величини модуля пружності та зростання величини модуля механічних втрат зразків композитів за кімнатної температури. Для гідрогелю, наповненого частинками срібла, за температури 70 °С відбувається втрата сольватної оболонки та компактування ПЕОЗ, спричинені процесами фазової інверсії, що видно з максимального серед досліджених зразків зниження E' . Релаксаційна поведінка макроланцюгів гідрогелю в рівноважному стані безпосередньо пов'язана з конкурентними процесами утворення щільної сітки водневих зв'язків різної енергії в багатоконпонентних системах ПВС–ПЕОЗ–H₂O а також пластифікуючим впливом сорбату, що призводить до низькотемпературного

зсуву та мультимодальності релаксації полімерної складової, що пов'язане з різними мобільністю сегментів матриці та ступенем зв'язування. Отримані композитні гідрогелі мають чіткі термочутливі властивості з НКТР у температурному діапазоні 62–70 °С. За вмісту 5 % мас. термочутливого ПЕОЗ ненаповнений гідрогель ПВС–ПЕОЗ при досягненні НКТР характеризується ступенем десорбції сорбату близько 32 % (зшита ПВС матриця за таких умов втрачає тільки 3 % H₂O). Посилення температурного відклику зразків гідрогелів

відбувається при введенні 0,5 % мас. мікроволокон срібла, що спричинено взаємодією між ПЕОЗ і частинками металу при локалізації полімерної складової поблизу поверхні наповнювача. Результатом такої поведінки є збільшення ступеня десорбції H₂O композитів до 69–73 %. Визначена різниця інтервалів НКТР, отримана різними методами досліджень, зокрема НКТР^{сop6} лежать в області вищих температур, ніж НКТР^{ДМА}, пов'язана з кінетичними особливостями дифузії сорбату.

REFERENCES

1. Kim Y.-J., Matsunaga Y.T. Thermo-responsive polymers and their application as smart biomaterials. *J. Mater. Chem. B*, 2017, **5**: 4307–4321. DOI: 10.1039/C7TB00157F.
2. Wei M., Gao Y., Li X., Serpe M.J. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem*, 2017, **8**: 127–143. DOI: 10.1039/C6PY01585A.
3. Sponchioni M., Palmiero U.C., Moscatelli D. Thermo-responsive polymers: Applications of smart materials in drug delivery and tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl*, 2019, **102**: 589–605. DOI: 10.1016/j.msec.2019.04.069.
4. Lang X., Patrick A.D., Hammouda B., Hore M.J.A. Chain terminal group leads to distinct thermoresponsive behaviors of linear PNIPAM and polymer analogs. *Polymer*, 2018, **145**: 137–147. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.04.068.
5. Cortez-Lemus N.A., Licea-Claverie A. Poly(N-vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular. *Prog. Polym. Sci.*, 2016, **53**: 1–51. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.08.001.
6. Monnery B.D., Hoogenboom R. Thermoresponsive hydrogels formed by poly(2-oxazoline) triblock copolymers. *Polym. Chem.*, 2019, **10**: 3480–3487. DOI: 10.1039/C9PY00300B.
7. Gandhi A., Paul A., Sen S.O., Sen K.K. Studies on thermoresponsive polymers: Phase behaviour, drug delivery and biomedical applications. *Asian J. Pharmaceutical Sci.*, 2015, **10**: 99–107. DOI: 10.1016/j.ajps.2014.08.010.
8. Zhang P., Wyman I., Hu J., Lin S., Zhong Z., Tu Y., Huang Z., Wei Y. Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications. *Mater. Sci. Eng. B*, 2017, **223**: 1–23. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.05.002.
9. Xue Q., Yao W., Liu J., Tian Q., Liu L., Li M., Lu Q., Peng R., Wu W. Facile synthesis of silver nanowires with different aspect ratios and used as high-performance flexible transparent electrodes. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**: 480. DOI: 10.1186/s11671-017-2259-6.
10. Cavalli A., Dijkstra A., Haverkort J.E.M., Bakkers E.P.A.M. Nanowire polymer transfer for enhanced solar cell performance and lower cost. *Nanostructures Nanoobjects*, 2018, **16**: 59–62. DOI: 10.1016/j.nanos.2018.03.014.
11. Lian L., Xi X., Dong D., He G. Highly conductive silver nanowire transparent electrode by selective welding for organic light emitting diode. *Org. Electron.*, 2018, **60**: 9–15. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.05.028.
12. Alshammari A.S. Improved electrical stability of silver NWs based hybrid transparent electrode interconnected with polymer functionalized CNTs. *Mater. Res. Bull.*, 2019, **111**: 245–250. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.11.017.
13. Yuksel R., Alpugan E., Unalan H.E. Coaxial silver nanowire/polypyrrole nanocomposite supercapacitors. *Org. Electron.*, 2018, **52**: 272–280. DOI: 10.1016/j.orgel.2017.10.012.
14. Turan J., Kesik M., Soylemez S., Goker S., Coskun S., Unalan E.H., Toppare L. An effective surface design based on a conjugated polymer and silver nanowires for the detection of paraoxon in tap water and milk. *Sensors Actuators B. Chem.*, 2016, **228**: 278–286. DOI: 10.1016/j.snb.2016.01.034.
15. Xin J., Wang X.-Y., Mi H.-Y., Turng L.-S. Stretchable gelatin/silver nanowires composite hydrogels for detecting human motion. *Mater. Lett.*, 2018, **237**: 53–56. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.11.078.
16. Ge L.P., Li Q., Wang M., Ouyang J., Li X., Xing M.M.Q. Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity. *Int. J. Nanomed.*, 2014, **9**: 2399–2407. DOI: 10.2147/IJN.S55015.
17. Kilin D.S., Prezhdo O.V., Xia Y. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: Ab initio study of preferential surface coordination with citric acid. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **458**: 113–116. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.04.046.
18. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**: 60–103. DOI: 10.1002/anie.200802248.
19. Xie Z.X., Charlier J., Cousty J. Molecular structure of self-assembled pyrrolidone monolayers on the Au (111) sur-

- face: formation of hydrogen bond-stabilized hexamers. *Surface Science*, 2000, 448: 201–211. DOI: 10.1016/S0039-6028(99)01193-0.
20. Voronov A., Kohut A., Peukert W. Synthesis of Amphiphilic Silver Nanoparticles in Nanoreactors from Invertible Polyester. *Langmuir*, 2007, 23: 360–363. DOI: 10.1021/la062737t.
21. Kyrychenko Alexander, Pasko D.A., Kalugin O.N. Poly(vinyl alcohol) as a water protecting agent for silver nanoparticles: the role of polymer size and structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19: 8742–8756. DOI: 10.1039/C6CP05562A.
22. Hendessi S., Güner P.T., Miko A., Demirel A.L. Hydrogen bonded multilayers of poly(2-ethyl-2-oxazoline) stabilized silver nanoparticles and tannic acid. *Eur. Polym. J.*, 2017, 88: 666–678. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.10.039.
23. Hoogenboom R., Schlaad H. Thermoresponsive poly(2-oxazoline)s, polypeptoids, and polypeptides. *Polym. Chem.*, 2017, 8: 24–40. DOI: 10.1039/C6PY01320A.
24. Sahn M., Stafast L.M., Diraufm M., Bandelli D., Weber C., Schubert U.S. LCST behavior of poly(2-ethyl-2-oxazoline) containing diblock and triblock copolymers. *Eur. Polym. J.*, 2018, 100: 57–66. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.01.014.

Received 22.03.2021

O.V. Zinchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

V.D. Ezhova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

A.L. Tolstov,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: a.tolstov@ukr.net

RELAXATION AND SORPTION BEHAVIOR OF THERMORESPONSIVE HYDROGELS BASED ON CROSS-LINKED PVA, POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLINE) AND ANISOTROPIC SILVER STRUCTURES

A solvothermal synthetic pathway and functional polymer stabilizers was used for synthesis of fine silver structures of different architecture. Using polyvinylpyrrolidone as a stabilizer silver micronized wires with a diameter of 3,8–4,2 μm and aspect ratio of up to 30 were prepared. XRD technique was applied for qualitative determination of silver metal structures. New thermoresponsive composite hydrogels with a structure of semi-IPNs were prepared from cross-linked polyvinyl alcohol, linear highly hydrophilic poly(2-ethyl-2-oxazoline) (PEtOx) and as-synthesized silver micro-sized wires. Effect of a structure and a composition of the polymer matrix, and inorganic anisotropic filler on structure arrangement of composite hydrogels were evaluated by DMA studies. A presence of linear hydrophilic PEtOx and anisotropic metal filler in PVA matrix reduces storage modulus E' from 275 to 222–230 MPa and increases loss modulus E'' up to 45,5 MPa at room temperature measurements that partially initiated by poor structuration ability of the composites under high solvation level of polymer matrices. Increasing temperature leads to redistribution of hydrogen bonds network and hybridization of PVA and PEtOx macrochains and enhances energy dissipation ability of unfilled hydrogel. A filler due to conjugation with amine-functionalized PEtOx chains and its localization closed to a surface of metal suppresses polymer-polymer interactions and elasticity parameters of composite matrix drops down. As a result, diffusion and permeability coefficients of composite hydrogels reaches $1,06\text{--}1,52 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $0,83\text{--}1,09 \cdot 10^{-9} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$, respectively, that higher in comparison with cross-linked PVA matrices. A presence of hydrogen bonds of different energy in hydrogels provides an appearance of multiple relaxation transitions due to different macrochain mobility in a bulk of polymer matrix. Differences of temperature interval of LCTS for hydrogels were found from analysis $E''(T)/dT$ (62–70 °C) and $\Delta\chi(T)/dT$ (67–70 °C) dependencies are interrelated with kinetic peculiarities of diffusion processes that are able to suppress a phase separation at the temperatures closed to LCTS. Phase inversion processes for hydrogel containing 5 % of PEtOx at LCTS are accompanied by desorption of 32–73 % of sorbate. Moreover, thermoresponsive properties of the hydrogels filled with metallic silver wires are higher than that of the unfilled semi-IPNs.

Keywords: polyvinyl alcohol, poly(2-ethyl-2-oxazoline), hydrogels, thermoresponsive, anisotropic filler, properties.