

УДК 541.64

САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ ДВОЙНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ С ДИНАМИЧЕСКИМИ СШИВКАМИ

© 2020 г. А. Л. Алешина¹, А. В. Шибяев^{1,*},
О. Е. Филиппова¹, академик РАН А. Р. Хохлов¹

Поступило 17.03.2020 г.

После доработки 14.04.2020 г.

Принято к публикации 17.04.2020 г.

Впервые получены двойные полимерные сетки, в которых макромолекулы сшиты друг с другом двумя типами быстро восстанавливающихся динамических сшивок. Показано, что материал на основе таких двойных сеток сочетает в себе улучшенные механические свойства по сравнению с компонентами и способность к быстрому самозаживлению при комнатной температуре.

Ключевые слова: полимерный гель, двойная сетка, полиакриламид, гидроксипропилгуар, самозаживление

DOI: 10.31857/S2686953520020120

В настоящее время одним из перспективных полимерных материалов являются гидрогели, построенные на основе двойных полимерных сеток [1]. Такие гидрогели, содержащие до 80–95% воды, обладают исключительными механическими свойствами, на несколько порядков превосходящими свойства “традиционных” полимерных гелей и иногда даже сравнимыми со свойствами эластомеров. Двойные полимерные сетки являются чрезвычайно перспективными для создания искусственных манипуляторов, а также материалов биомедицинского назначения [2]. Двойные сетки представляют собой две взаимопроникающие полимерные сетки с сильно отличающимися свойствами: первая сетка должна быть образована сильно сшитым и обычно жестким полиэлектролитом, а вторая – слабо сшитым и гибким полимером. При механической деформации происходит разрыв связей (называемых “жертвенными”) в первой сетке, сопровождающийся значительной диссипацией энергии, что препятствует распространению разрыва и разрушению всего геля. При этом вторая сетка упруго деформируется и поддерживает эластичность геля.

До настоящего момента абсолютное большинство исследований было посвящено химически сшитым двойным сеткам, в которых макромолекулы в каждой сетке связаны друг с другом прочными ковалентными связями. Однако их суще-

ственным недостатком является то, что они необратимо теряют свои механические свойства уже после первой деформации вследствие необратимого разрыва ковалентных связей. Придать двойным сеткам возможность самовосстановления можно путем замены ковалентных сшивок на динамические, способные обратимо разрываться и рекомбинировать. Авторы настоящей работы предположили, что объединение преимуществ этих двух концепций позволит увеличить механическую прочность гидрогеля за счет двойной сетчатой структуры и его быстрое самовосстановление за счет лабильных связей.

К настоящему времени предложены различные подходы к созданию самовосстанавливающихся гидрогелей на основе одиночных полимерных сеток: например, получены гели, восстанавливающиеся за счет формирования водородных связей [3], координационных связей между катехольными группами, что имитирует адгезию моллюсков [4], гидрофобных взаимодействий [5], и другие типы гидрогелей [6]. Лейблером с соавторами [7] созданы витримеры – резины, восстанавливающиеся при нагревании за счет активации реакций межцепного обмена. Получены двойные сетки на основе полисахарида агара и гидрофобно модифицированного полиакриламида (ГМ-ПАА) [8], но для них наблюдается лишь частичное восстановление механических свойств (на 40%). При этом перспективным представляется подход, связанный с использованием слабых динамических ковалентных связей, способных разрываться и быстро рекомбинировать при комнатной температуре.

¹ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru

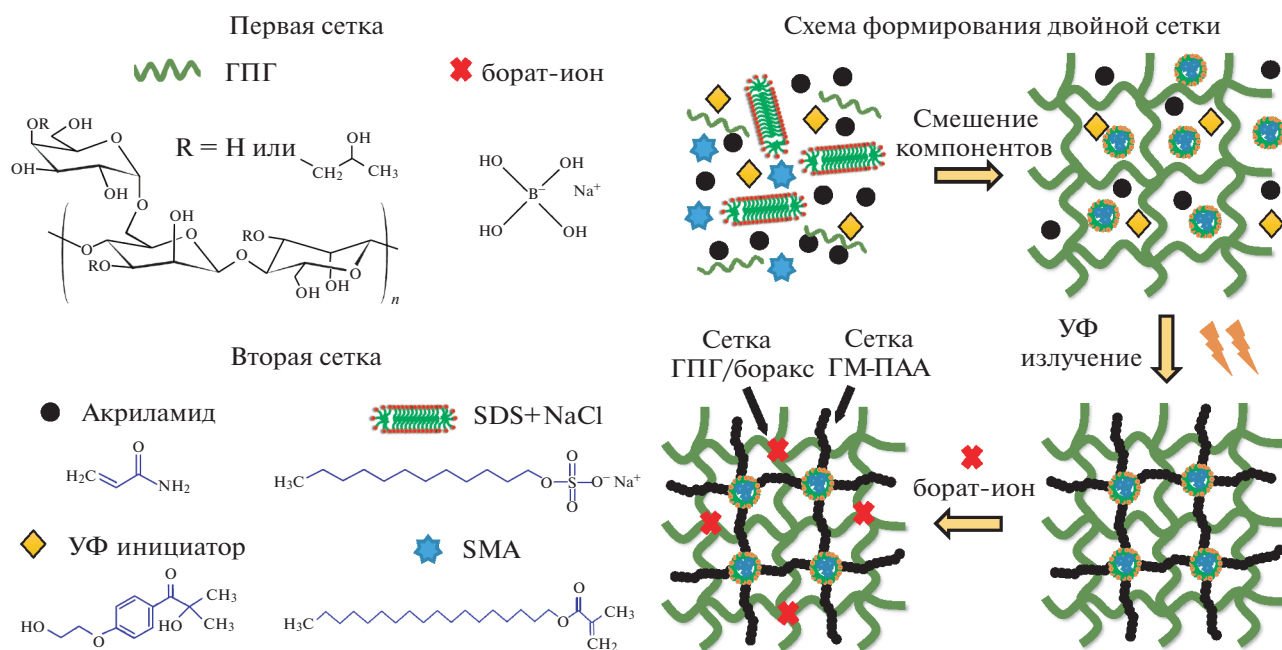


Рис. 1. Схема синтеза двойной полимерной сетки ГПГ, сшитого борат-ионами, и ГМ-ПАА, сшитого гидрофобными доменами.

В настоящей работе получены и исследованы двойные полимерные сетки, в которых каждый из полимеров сшит динамическими связями, способными к быстрому и полному восстановлению. Первая сетка образована полисахаридом гидроксипропилгуаром (ГПГ), сшитым борат-ионами, которые образуют связи с гидроксильными группами полимера [9] при значениях рН больше 9.2. Сшивки борат-ионами имеют ковалентную природу, однако их энтальпия для различных систем составляет всего около 5–20 кТ [10, 11], что существенно меньше характерной энергии обычной ковалентной связи С–С, поэтому они способны обратимо разрываться и восстанавливаться очень быстро – за время порядка нескольких секунд. Сшивки борат-ионами будут служить “жертвенными” и обеспечивать диссипацию энергии в процессе деформации.

Вторая сетка сформирована молекулами ГМ-ПАА [12] – мультиметакрилатом, получаемого мицеллярной сополимеризацией акриламида и стеарилметакрилата (СМА). Для солюбилизации нерастворимого в воде мономера СМА добавляли поверхностно-активное вещество додецилсульфат натрия (ДСН). Молекулы ГМ-ПАА сшиты гидрофобными доменами, образованными в результате агрегации боковых гидрофобных алкильных цепей полимера, образованных СМА. Большая длина (С18) алкильных цепей СМА обуславливает их сильное гидрофобное взаимодействие, что позволяет сделать сшивки прочными [5], но алкильные

цепи СМА внутри сшивок не кристаллизуются за счет того, что в сшивки также включены молекулы ДСН [13]. Таким образом, сшивки образованы за счет нековалентных гидрофобных взаимодействий и имеют динамический лабильный характер, в отличие от ранее описанных двойных сеток, в которых цепи ПАА были сшиты ковалентными связями (например, при помощи N,N'-метилбисакриламида).

Двойные сетки получали следующим образом (схема приведена на рис. 1): ГПГ (1.5 вес. %) растворяли в водном растворе ДСН (5.7 вес. %) при рН 10 вместе с мономерами (акриламидом и СМА, полная концентрация мономеров 15 вес. %, молярное отношение [СМА]/[акриламид] = 1/100) и фотоинициатором (2-гидрокси-4'-(2-гидроксиэтокси)-2-метилпропиофеноном, молярное отношение [фотоинициатор]/[акриламид] = 1/450). Проводили фотополимеризацию (1 ч при действии УФ-лампы) с образованием сетки ГМ-ПАА. Затем к полученному гелю добавляли водный раствор сшивателя (тетрабората натрия), образующего борат-ионы. Вследствие динамического характера сшивок они способны диффундировать внутрь геля и перераспределяться в нем, что приводит к формированию сшитой сетки ГПГ во всем объеме геля. Равномерное распределение борат-ионов подтверждено тем, что механические свойства (частотные зависимости модуля накоплений G' и модуля потерь G'') различных частей геля (вырезанных из достаточно большого

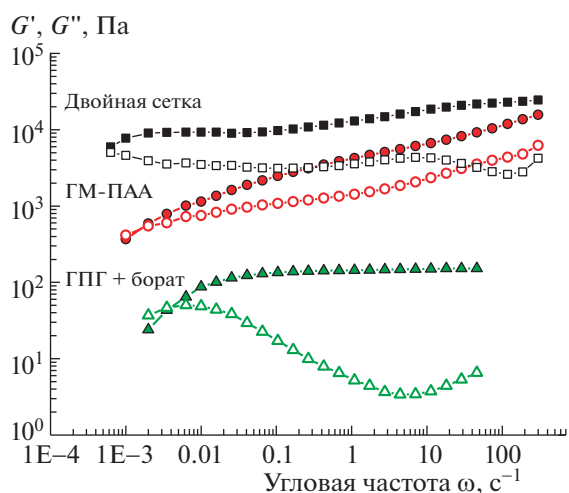


Рис. 2. Частотные зависимости модуля накоплений (G' , закрашенные символы) и модуля потерь (G'' , полые символы) для гелей, содержащих: 1) 1.5 вес. % ГПГ и 0.086 вес. % тетрабората натрия (треугольники), 2) 15 вес. % ГМ-ПАА, мольное отношение [CMA]/[акриламид] = 1/100, в присутствии 5.7 вес. % SDS и 2.2 вес. % NaCl (круги), 3) двойную сетку ГПГ/ГМ-ПАА при тех же концентрациях (квадраты). Температура 20°C.

образца, в одну часть которого был добавлен водный раствор сшивателя) полностью совпали. Концентрация бората в геле составляла 0.086 вес. %, что соответствует наибольшему количеству сшивков между молекулами ГПГ в аналогичной одиночной сетке.

Таким способом были получены прозрачные, однофазные и гомогенные гидрогели. Их механические свойства исследованы на ротационном реометре Anton Paar Physica MCR 301 (Австрия) в режиме осцилляционного воздействия [14, 15]. На рис. 2 представлены частотные зависимости модуля накоплений (G') и модуля потерь (G'') для гидрогеля ГПГ/ГМ-ПАА, а также для соответствующих однокомпонентных гидрогелей при тех же концентрациях компонентов. Для образца ГПГ/ГМ-ПАА упругий отклик преобладает над вязким ($G' > G''$) во всей исследованной области частот, то есть для него наблюдается гелеобразное поведение. На зависимости $G'(\omega)$ имеется плато, и модуль накоплений при высоких частотах (G_0) составляет 22 кПа, что превышает сумму модулей упругости каждой из сеток ГМ-ПАА (9 кПа) и ГПГ (0.15 кПа) по отдельности. Это свидетельствует о формировании двух взаимопроникающих сеток, между которыми образуются зацепления. Эти зацепления, в дополнение к сшивкам в каждой из сеток, вносят вклад в полный модуль упругости двойной сетки. Как для двойной сетки, так и для каждой из одиночных сеток имеется частота ω_0 пересечения кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, которой соответствует время, характерное релаксации

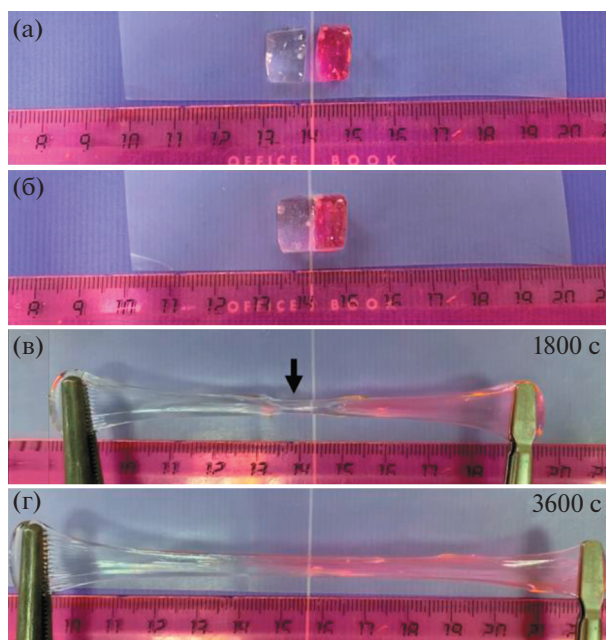


Рис. 3. Фотографии двойной сетки ГПГ/ГМ-ПАА: (а) две части геля до приложения друг к другу (одна часть подкрашена красителем родамином 6Ж), (б) две части геля сразу после приложения друг к другу, (в) растяжение геля через 30 мин после приложения частей друг к другу (стрелкой показано место начинающегося разрыва), (г) растяжение геля через 60 мин после приложения частей друг к другу. Температура 20°C.

$\tau = 1/\omega_0$. Это указывает на динамический характер сшивков и их способность к перестроению. Время релаксации τ для двойной сетки составляет порядка 1600 с, что больше соответствующих значений для каждой из сеток по отдельности (600 с для сетки ГМ-ПАА и 250 с для сетки ГПГ). Отметим, что релаксация гидрофобных доменов происходит чрезвычайно медленно, поэтому при характерных временах воздействия на двойную сетку порядка сотен секунд она проявляет преимущественно упругое поведение и ведет себя как гель. Модуль потерь G'' для двойной сетки больше соответствующих значений для каждой из сеток в отдельности, что указывает на большую диссипацию энергии в процессе деформации вследствие обратимого разрыва сшивков.

Для исследования способности двойных сеток к самозаживлению гели разрезали пополам, после чего две половины прикладывали друг к другу, выдерживали некоторое время при комнатной температуре и растягивали (рис. 3). Видно, что при относительно малых временах (1800 с), прошедших после разрезания, гель разрывается в месте разреза (место начала разрыва показано стрелкой). Однако даже при этом гель выдерживает до начала разрыва относительно удлинение (отношение длины геля в растянутом и нерастя-

нотом состоянии) около 6. По прошествии 3600 с (что существенно больше, чем характерное время релаксации двойной сетки) гель не разрывается при относительных удлинениях до 10. Это свидетельствует о самовосстановлении вследствие рекомбинации динамических сшивок в месте разреза.

Таким образом, впервые получены гидрогели на основе двойной сетки полисахарида ГПП, сшитого борат-ионами, и ГМ-ПАА, сшитого гидрофобными доменами. Обнаружено, что механические свойства двойной сетки выше, чем каждого из компонентов по отдельности, причем полученные гидрогели обладают способностью к самозаживлению при комнатной температуре без дополнительного воздействия вследствие динамического характера сшивок в каждой из сеток. Подход, связанный с использованием динамических ковалентных связей, может быть распространен на другие классы двойных полимерных сеток, например, на сетки, в которых боратные группы будут привиты к одному или к обоим полимерам, а также на нанокompозитные двойные сетки, в которых наночастицы могут быть связаны с полимерной матрицей при помощи борат-ионов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят компанию Solvay (Франция) и ее московское представительство за предоставленный образец ГПП (Jaguar HP105).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y.* Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 1155–1158. <https://doi.org/10.1002/adma.200304907>
2. *Haque M.A., Kurokawa T., Gong J.P.* Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials // *Polymer.* 2012. V. 53. P. 1805–1822. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.013>
3. *Phadke A., Zhang C., Arman B., Hsu C.-C., Mashelkar R.A., Lele A.K., Taube M.J., Arya G., Varghese S.* Rapid self-healing hydrogels // *PNAS.* 2012. V. 109. P. 4383–4388. <https://doi.org/10.1073/pnas.1201122109>
4. *Krogsgaard M., Nue V., Birkedal H.* Mussel-inspired materials: self-healing through coordination chemistry // *Chem.: A Eur. J.* 2016. V. 22. P. 844–857. <https://doi.org/10.1002/chem.201503380>
5. *Tuncaboylu D.C., Sari M., Oppermann W., Okay O.* Tough and self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 4997–5005. <https://doi.org/10.1021/ma200579v>
6. *Wang W., Narain N., Zeng H.* Rational design of self-healing tough hydrogels: A mini review // *Front. Chem.* 2018. V. 6. P. 497. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00497>
7. *Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L.* Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly // *Nature.* 2008. V. 451. P. 977–980. <https://doi.org/10.1038/nature06669>
8. *Chen Q., Zhu L., Chen H., Yan H., Huang L., Yang J., Zheng J.* A novel design strategy for fully physically linked double network hydrogels with tough, fatigue resistant, and self-healing properties // *Adv. Funct. Mat.* 2015. V. 25. P. 1598–1607. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404357>
9. *Kesavan S., Prud'homme R.K.* Rheology of guar and (hydroxypropyl) guar crosslinked by borate // *Macromolecules.* 1992. V. 25. P. 2026–2032. <https://doi.org/10.1021/ma00033a029>
10. *Schultz R.K., Myers R.R.* The chemorheology of poly(vinyl alcohol)-borate gels // *Macromolecules.* 1969. V. 2. P. 281–285. <https://doi.org/10.1021/ma60009a014>
11. *Bishop M., Shahid N., Yang J., Barron A.R.* Determination of the mode and efficacy of the cross-linking of guar by borate using MAS 11B NMR of borate cross-linked guar in combination with solution 11B NMR of model systems // *Dalton Trans.* 2004. P. 2621–2634. <https://doi.org/10.1039/B406952H>
12. *Andreeva A. S., Philippova O. E., Khokhlov A. R., Islamov A. K., Kuklin A. I.* Effect of the mobility of charged units on the microphase separation in amphiphilic polyelectrolyte hydrogels // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 1216–1222. <https://doi.org/10.1021/la0478999>
13. *Tuncaboylu D.C., Sahin M., Argun A., Oppermann W., Okay O.* Dynamics and large strain behavior of self-healing hydrogels with and without surfactants // *Macromolecules.* 2012. V. 45. P. 1991–2000. <https://doi.org/10.1021/ma202672y>
14. *Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuklin A.I., Arkharova N.A., Orekhov A.S., Philippova O.E.* Structure, rheological and responsive properties of a new mixed viscoelastic surfactant system // *Coll. Surf. A.: Phys. Chem. Asp.* 2020. V. 586. P. 124284. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124284>
15. *Gervits L.L., Shibaev A.V., Gulyaev M.V., Molchanov V.S., Anisimov N.V., Pirogov Yu.A., Khokhlov A.R., Philippova O.E.* A facile method of preparation of polymer-stabilized perfluorocarbon nanoparticles with enhanced contrast for molecular magnetic resonance imaging // *Bionanoscience.* 2017. V. 7. P. 456–463. <https://doi.org/10.1007/s12668-017-0400-8>

SELF-HEALING DOUBLE POLYMER NETWORKS WITH DYNAMIC CROSS-LINKS

A. L. Aleshina^a, A. V. Shibaev^{a,#}, O. E. Philippova^a, and A. R. Academician of the RAS Khokhlov^a

^a *Physics Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru*

Double polymer networks composed of macromolecules cross-linked by two types of rapidly re-forming dynamic cross-links were obtained for the first time. It was shown that the material based on such double networks combines improved mechanical properties as compared with components, and quick self-healing at room temperature.

Keywords: polymer gel, double network, polyacrylamide, hydroxypropyl guar, self-healing