

ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ

УДК 541(64+183)

ГИДРОГЕЛИ ПОЛИСАХАРИДА КАРБОКСИМЕТИЛГИДРОКСИПРОПИЛГУАРА, СШИТОГО ИОНАМИ МУЛЬТИВАЛЕНТНОГО МЕТАЛЛА

© 2021 г. А. В. Шибаетов^{а,*}, А. П. Дороганов^а, Д. Е. Ларин^б, М. Е. Смирнова^а, Г. В. Черкаев^с,
Н. М. Кабаева^б, Д. Х. Китаева^б, А. Г. Буяновская^б, О. Е. Филиппова^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2, Россия

^б Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^с Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная улица, 70, Россия

*e-mail: shibaev@poly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 24.06.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Получены гидрогели полисахарида карбоксиметилгидроксипропилгуара, сшитого ионами хрома (III). Исследовано влияние концентрации сшивателя на механические свойства гелей, проведено сравнение количества соединений хрома, способных взаимодействовать с полимерными цепями, и количества карбоксильных групп полимера, по которым происходит сшивание. Показано, что модуль упругости гелей принимает постоянное значение, когда во взаимодействие с соединениями хрома вступают не все, а лишь около 10% функциональных групп. При больших концентрациях молекулы сшивателя в основном присоединяются к одной функциональной группе, в результате чего гель перезаряжается. Такое присоединение происходит вплоть до заполнения всех карбоксильных групп.

DOI: 10.31857/S2308112021010089

ВВЕДЕНИЕ

Один из основных способов получения гидрогелей — сшивание готовых макромолекул. Данный способ является единственным для получения нетоксичных, биосовместимых и биоразлагаемых гелей на основе полимеров природного происхождения. Многие из таких полимеров представляют собой полианионы, поэтому сшивателем часто служат катионы мультивалентных металлов [1–3]. Гели, сшитые мультивалентными катионами, находят широкое применение во многих областях, например в биомедицинских приложениях [4] для замены поврежденных тканей [5], поскольку они могут выступать в качестве матрицы для контролируемого роста клеток [6]; для 3D-печати биосовместимых материалов [7], создания искусственной кожи [8] и компонентов “мягкой” робототехники [9]. Также они используются как загустители в пищевой [10] и нефтедобывающей промышленности [11, 12] и как абсорбенты токсичных ионов металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} и т.д.) [13] для очистки воды. Контроль сшивания позволяет получить оптимальные механи-

ческие свойства гелей для каждого конкретного применения.

Сетки с заранее заданной архитектурой (количеством межмолекулярных сшивков, петель и т.д.) удается получать только с помощью специально синтезированных макромолекул со строго определенной химической структурой, например с функциональными группами на концах и известным количеством разветвлений [14–16]. Полисахариды и их производные обычно характеризуются более сложной архитектурой — наличием случайно присоединенных боковых цепей, статистическим распределением функциональных групп вдоль цепи и их различным положением. Соответственно, получаемые при сшивании полисахаридов сетки обладают гораздо более сложной структурой: могут содержать более или менее плотно сшитые области [17], дефекты [18], и даже быть микрофазно расслоенными [19]. Структура и механические свойства полисахаридных сеток во многом зависят от характера взаимодействия сшивателя с функциональными группами полисахарида, в том числе от химической природы и энергии образуемой связи, функциональности

сшивателя, определяемой зарядом соответствующих ионов, и т.д.

В качестве сшивателя для анионных полиэлектролитов могут быть использованы различные катионы: двухвалентные (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) [20, 21], трехвалентные (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) [22], четырехвалентные (Ti^{4+} и Zr^{4+}) [23, 24]. Они могут образовывать сшивки с сильно отличающимися энергиями. Так, в работе [22], посвященной гелям ксантана, обнаружено, что сшивки ионами Al^{3+} являются более прочными (51 kT), чем сшивки хромом Cr^{3+} (20 kT). В то же время в гелях полиакриловой кислоты ионы Al^{3+} и Fe^{3+} образуют сшивки с гораздо меньшей энергией, которые способны восстанавливаться после разрыва [25, 26].

Одним из наиболее интересных является случай сшивания полиэлектролитов ионами хрома (III), поскольку сшивание происходит достаточно медленно (время гелеобразования может составлять минуты и даже часы [27, 28]). Это позволяет получить равномерно сшитую сетку во всем объеме геля, в отличие, например, от сшивания ионами Ca^{2+} и Al^{3+} , происходящего практически мгновенно [29, 30]. Указанная особенность ионов хрома связана со структурой соединений хрома в водных растворах. При различных значениях pH ионы хрома $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ сосуществуют с гидроксидами $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$. Данные мономеры могут ассоциировать друг с другом с образованием олигомеров (олатов), которые и являются эффективными сшивателями [31]. Кроме того, сшивки хромом имеют не электростатическую, а преимущественно координационно-ковалентную природу [32], вследствие чего они являются достаточно прочными и самопроизвольно не разрываются. В литературе достаточно подробно исследованы кинетические закономерности гелеобразования полиэлектролитов в присутствии ионов хрома [28, 33, 34]. Вместе с тем изучению механических свойств гелей после синтеза уделено мало внимания. Например, в работах [18, 35], посвященных исследованию набухания гелей ксантана и частично гидролизованного полиакриламида, обнаружено, что при повышении концентрации хрома, добавленного при синтезе, количество ионов хрома, связанных с гелем, сначала увеличивается, а затем принимает постоянное значение. Отмечено, что не все карбоксильные группы полимера оказываются заполненными ионами, однако причины такого поведения установлены не были, и образование различных мономерных и олигомерных соединений хрома не учитывалось.

В работе [36] показано, что при увеличении концентрации ионов хрома модуль упругости гелей ксантана сначала увеличивается, а затем выходит на плато. Согласно предположению авто-

ров, данное обстоятельство обусловлено тем, что к полимерным цепям может присоединиться лишь ограниченное количество ионов хрома, меньшее, чем количество карбоксильных групп (примерно 1 ион хрома на 6 мономерных звеньев ксантана) вследствие электростатического отталкивания между ионами, присоединенными и не присоединенными к цепи. При этом предполагалось, что все присоединенные ионы хрома образуют сшивки, а ионы, не образующие сшивки (присоединенные к одной карбоксильной группе), не рассматривались.

Обнаружено, что значение pH оказывает влияние на механические свойства гелей [37]. Так, при низких pH (обычно ниже 2) гелеобразование не наблюдается вследствие того, что карбоксильные группы полимера оказываются полностью протонированными, что затрудняет их взаимодействие с ионами металлов. При высоких pH (обычно выше 6) происходит превращение ионов в нерастворимые гидроксиды, которые также не могут образовывать сшивки.

Настоящая работа посвящена получению и исследованию механических свойств гелей на основе производного гуара — полисахарида карбоксиметилгидроксипропилгуара (КМГПГ), имеющего высокую молекулярную массу и полугибкие цепи (их собственная персистентная длина составляет около 10 нм [38]), вследствие чего гели на его основе не являются хрупкими даже при высоких концентрациях сшивателя. Гидрогели гуара и гидроксипропилгуара (ГПГ) широко изучены, причем в абсолютном большинстве работ в качестве сшивателя используют борат-ионы [38–40]. При высоких значениях pH они способны образовывать динамические ковалентные связи с гидроксильными группами полимерных цепей, формируя таким образом сшивки [38]. Сшивки борат-ионами имеют чрезвычайно низкую энергию — около 5–20 kT [41]. В нескольких работах гуар и ГПГ сшивали ионами металлов, например, Ti^{4+} [42] или Zr^{4+} [43]. Считается, что ионы металлов вступают в реакцию обмена лигандами с гидроксильными группами полимера [44], однако некоторые авторы предполагают более сложный механизм формирования сшивки, включающий образование коллоидных частиц металла [45]. Сшивание производных гуара, имеющих карбоксильные группы (КМГПГ и карбоксиметилгуара), ионами металлов описано лишь в единичных работах [46, 47]. Так, обнаружено, что ионы трехвалентных металлов (Al^{3+} и Fe^{3+}) являются более эффективными для получения микрогранул сшитого карбоксиметилгуара, чем ионы двухвалентных металлов (Ba^{2+} , Ca^{2+} и т.д.) [47].

Цель настоящей работы — исследование взаимосвязи между закономерностями сшивания КМГПГ ионами металлов на молекулярном уровне

не и механическими свойствами получаемых гелей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали КМГПГ марки POLY-FLOS CH410P (“Lamberti”) и хлорид хрома (III) гексагидрат (“Sigma-Aldrich”, чистота выше 98%). По данным вискозиметрии, молекулярная масса КМГПГ составляла 1.6×10^6 . Для приготовления растворов применяли дистиллированную деионизованную воду, полученную на установке “Millipore Milli-Q”, для ЯМР-экспериментов — дейтерированную воду фирмы “АстраХим” (Россия, изотопная чистота выше 99.9%).

Очистка полимера

Водный раствор КМГПГ (0.5 мас. %) подвергали вакуумной фильтрации через керамические фильтры Robu с диаметром пор 16–40 мкм для удаления не растворимых в воде примесей. Затем полимер переосаждали в этанол (отношение объемов раствора полимера и этанола 1 : 10), полученный осадок растворяли в воде и лиофилизовали. Очищенный полимер давал полностью прозрачные водные растворы, и его вязкость не уменьшалась со временем.

Приготовление образцов

Вначале готовили водный раствор КМГПГ нужной концентрации при перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 суток. Затем к нему добавляли раствор сшивателя (CrCl_3) с концентрацией 0.6 мас. %, интенсивно перемешивали шпателем на протяжении 10–20 с и оставляли на 1 сутки. Раствор CrCl_3 готовили за 2–3 суток до использования, чтобы гидролиз ионов хрома прошел полностью [48].

Механические свойства

Механические свойства при сдвиговых деформациях исследовали на ротационном реометре “Physica MCR 301” (“Anton Paar”, Австрия). Для этого синтезировали цилиндрические образцы гелей высотой 8 мм и диаметром 25 мм. Использовали геометрию измерительной ячейки плоскость–плоскость с диаметром 25 мм. Температуру контролировали с помощью элементов Пельтье и задавали равной $20.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Для предотвращения испарения растворителя из образца в процессе измерений использовали кожух с элементами Пельтье. Эксперименты проводили в осцилляционном режиме, в котором измеряли частотные зависимости модуля накоплений G' и модуля потерь G'' в диапазоне частот внешнего воздействия $\omega = 0.04\text{--}50\text{ с}^{-1}$. Все измерения вы-

полняли в режиме линейной вязкоупругости (при амплитуде деформации $\gamma = 1\text{--}5\%$), в котором модули накопления и потерь не зависели от амплитуды. Детали экспериментальных процедур описаны в работах [49–51].

Модуль упругости геля при сжатии E определяли на лабораторной установке, способной измерять нагрузку (силу) F в диапазоне 0–6 Н (точность 0.001 Н) и деформацию в диапазоне 0–30 мм (точность 0.01 мм). Скорость сжатия составляла 0.6 мм/мин. Для экспериментов на сжатие синтезировали цилиндрические образцы гелей высотой 10 мм и диаметром 10 мм. Величину E вычисляли по соотношению классической теории упругости полимерных сеток [52]

$$\sigma = E/3(\lambda - 1/\lambda^2),$$

где σ — напряжение ($\sigma = F/S_0$, F — приложенная сила, S_0 — площадь поперечного сечения недеформированного образца), λ — относительная деформация (отношение высоты геля в деформированном и недеформированном состоянии).

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектр на ядрах ^1H регистрировали при помощи спектрометра “Bruker AV-600” с использованием D_2O в качестве растворителя. Экспериментальная техника подробно описана в работах [53, 54]. Спектры снимали при 70°C , чтобы уменьшить вязкость образца и уширение линий, а также чтобы сдвинуть сигнал растворителя в область сильного поля (4.3 м.д.) и зарегистрировать сигналы C1-протонов сахаридных колец, лежащие в области 4.5–5.3 м.д. Образец помещали в стандартную кварцевую ампулу с диаметром 5 мм (Norell). Данные обрабатывали при помощи программного обеспечения Bruker TopSpin, включая коррекцию фазы и базовой линии. Сигнал растворителя служил точкой отсчета для определения химических сдвигов.

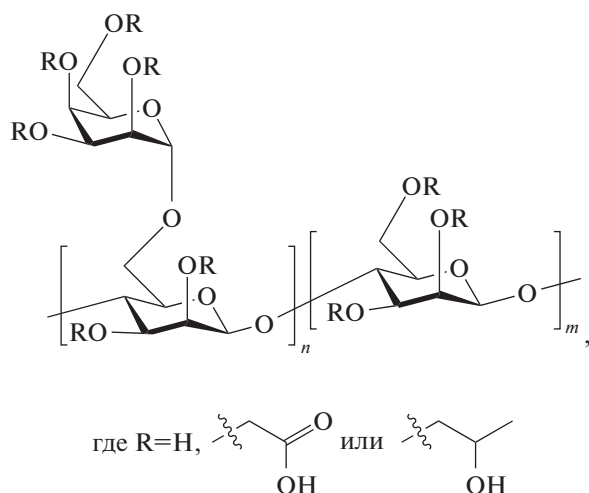
Спектр на ядрах ^{13}C получали при помощи спектрометра “Bruker AvanceII-300” (7.0 Т, частота 75.5 МГц), применяя D_2O в качестве растворителя. Внутренним вторичным стандартом служил диметилсульфоксид- d_6 (39.5 м.д. для ядер ^{13}C). Вязкость образца уменьшали, добавляя к исходному веществу (15 мг) 0.5 мл 3%-ного раствора NaOH в D_2O . Спектры регистрировали при температуре 50°C и 15-часовом накоплении сигнала с задержкой между импульсами 3 с. Для количественной интерпретации спектров на ядрах ^{13}C использовали импульсную последовательность “inverse gated (IGATED) decoupling”, позволяющую избежать непропорционального изменения сигналов отдельных групп из-за ядерного эффекта Оверхаузера.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Измерения методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [55] выполняли на спектрометре VRA-30 ("Carl Zeiss", Германия) в вакуумной камере. Флуоресценцию возбуждали с помощью рентгеновской трубки с молибденовым анодом при напряжении 40 кВ и токе 20 мА. Для приготовления образцов гели высушивали и измельчали до порошкообразного состояния, а затем прессовали в таблетки. Применяли кристалл-анализатор LIF200, коллиматор 0.17° и детекторы SD + FD. Измерения проводили 2–3 раза, содержание атомов хрома в образце усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы гидрогели КМГПГ, сшитого ионами хрома (III). Основная цепь молекул КМГПГ состоит из маннозных звеньев, к которым случайным образом присоединены боковые галактозные звенья. Структурная формула карбоксиметилгидроксипропилгуара приведена ниже.



Часть групп OH замещена на карбоксиметильные и гидроксипропильные группы. Концентрация полимера составляла 1 мас. % (52 ммоль/л моносахаридных остатков), что соответствует полуразбавленному режиму. При данной концентрации макромолекулы КМГПГ могут быть сшиты между собой с образованием пространственной сетки за счет взаимодействия ионов хрома с карбоксиметильными группами различных полимерных цепей. Исследования проводили при концентрациях добавленного CrCl_3 C_{Cr} , равной 0–11.2 ммоль/л.

Механические характеристики гелей — частотная зависимость модуля накоплений G' и модуля потерь G'' показаны на рис. 1 для разных концентраций сшивателя. В отсутствие сшивателя полимер образует раствор со слабыми вязкоупругими свойствами: в области высоких частот $G' > G''$, т.е.

преобладает упругий отклик на механическое воздействие, а в области низких частот $G' < G''$, т.е. преобладают вязкие свойства. Упругий отклик и наличие слабо выраженного плато на зависимости $G'(\omega)$ указывают на наличие зацеплений между макромолекулами. Раствор течет, и его вязкость при нулевой скорости сдвига равна 32 Па·с.

При добавлении небольших концентраций сшивателя (до 0.11 ммоль/л) общий вид кривых сохраняется (рис. 1а), однако наклон кривой $G'(\omega)$ при малых частотах увеличивается, что свидетельствует о приближении к гелеобразованию. При концентрации сшивателя 0.11 ммоль/л кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ становятся параллельными, и можно полагать, что эта концентрация соответствует точке гелеобразования [56], т.е. формированию сетки во всем объеме раствора. Отметим, что при концентрациях сшивателя до 0.22 ммоль/л происходит рост модуля потерь G'' , что указывает на повышение вязкости вследствие сшивания макромолекул друг с другом и увеличение диссипации энергии при механической деформации. Рост G'' продолжается и при концентрациях, несколько больших концентрации в точке гелеобразования, так как, по всей видимости, еще не все макромолекулы участвуют в образовании сетки и в ней присутствует большое количество золь-фракции. При более высоких концентрациях сшивателя (вплоть до 11.2 ммоль/л) во всей исследованной области частот $G' > G''$ и на зависимости $G'(\omega)$ наблюдается плато, что подтверждает образование гелей. В данном диапазоне концентраций G'' меньше, чем при содержании сшивателя 0.22 ммоль/л. Это свидетельствует о значительном уменьшении роли вязких релаксационных процессов, что, по всей видимости, обусловлено наличием полностью сформированной сетки, в которую встроена большая часть макромолекул. Действительно, при концентрациях сшивателя меньше 0.78 ммоль/л, форма кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ существенно меняется, что указывает на постепенное формирование сетки и встраивание в нее большего количества макромолекул. В диапазоне концентраций сшивателя 0.78–11.2 ммоль/л форма кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ практически не меняется (рис. 1б), что свидетельствует о сформированном геле. Однако при этом несколько увеличивается модуль потерь G'' , т.е. возрастает диссипация механической энергии в процессе деформации. Следовательно, при больших концентрациях сшивателя, несмотря на незначительное изменение модуля накоплений, в структуре гелей происходят изменения. По всей видимости, в сетке образуются дефекты, не являющиеся эластически активными элементами и способные перемещаться, например свободные концы, что приводит к релаксации напряжения [57].

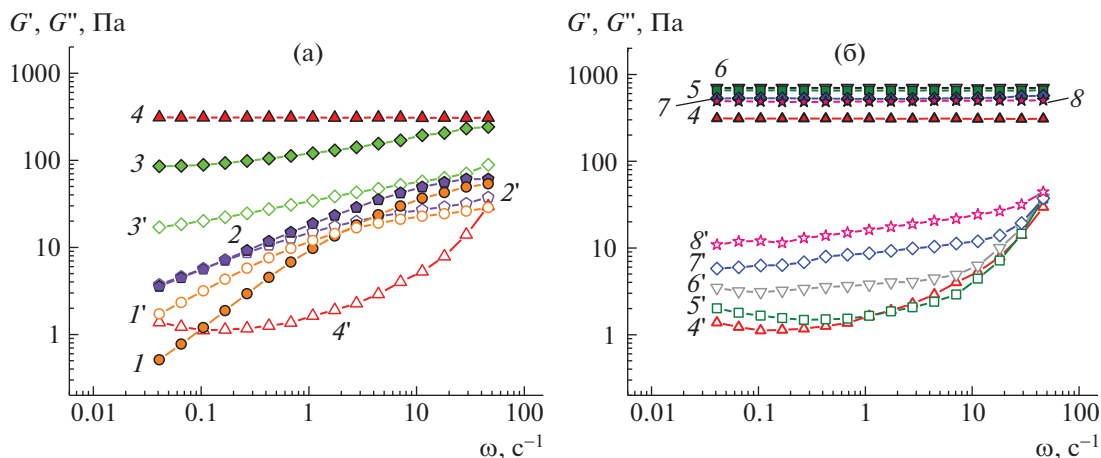


Рис. 1. Частотные зависимости модуля накоплений G' (1–8) и модуля потерь G'' (1'–8') для водных растворов, содержащих 1 мас. % КМППГ и разные концентрации сшивателя CrCl_3 , добавленного при синтезе. $C_{\text{Cr}} = 0$ (1, 1'), 0.11 (2, 2'), 0.22 (3, 3'), 0.78 (4, 4'), 2.2 (5, 5'), 5.6 (6, 6'), 9.0 (7, 7') и 11.2 ммоль/л (8, 8'). $T = 20^\circ\text{C}$. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ не имеют точки пересечения и характерны для химически сшитых гелей. Данный факт указывает на то, что сшивки ионами хрома являются достаточно прочными и не разываются, однажды образовавшись. Подобное поведение наблюдали, например, для ксантана, сшитого ионами хрома [19]. В работе [58] предполагается, что сшивки хромом имеют частично электростатическую и частично координационную ковалентную природу, что подтверждается высокими значениями их энергии — 42 кДж/моль [22].

На зависимости сдвигового модуля упругости G_0 от концентрации сшивателя можно выделить три области (рис. 2). При малых концентрациях сшивателя ($C_{\text{Cr}} < 2.2$ ммоль/л) модуль накоплений на плато увеличивается (при тех концентрациях сшивателя, при которых не наблюдается плато, в качестве G_0 взяты значения G' при 0.7 с^{-1}). При промежуточных концентрациях сшивателя ($2.2 \text{ ммоль/л} < C_{\text{Cr}} < 9 \text{ ммоль/л}$) G_0 практически не меняется. Наконец, при больших концентрациях сшивателя ($C_{\text{Cr}} > 9 \text{ ммоль/л}$) G_0 немного уменьшается.

Гели во всех этих трех областях исследованы в экспериментах на сжатие (эксперименты проводили при концентрациях сшивателя, больших 0.45 ммоль/л, так как при меньших концентрациях гели столь слабо сшиты, что существенно изменяют форму под собственным весом). Кривые сжатия при различных количествах хрома приведены на рис. 3а. По начальному участку кривых (рис. 3б) были определены значения модуля упругости на сжатие E , приведенные на рис. 2. На этом рисунке видно, что модуль упругости на сжатие следует той же зависимости от C_{Cr} , что и

модуль на сдвиг G_0 . Отметим, что при концентрациях сшивателя больше 2.2 ммоль/л наклон кривых сжатия в области малых деформаций практически не меняется (рис. 3б), что соответствует постоянному модулю упругости. Вместе с тем во всем диапазоне концентраций сшивателя гели обладают способностью к большим обратимым деформациям — они могут быть сжаты на 90–95% без разрушения.

Важно заметить, что в настоящей работе исследованы механические свойства гелей после

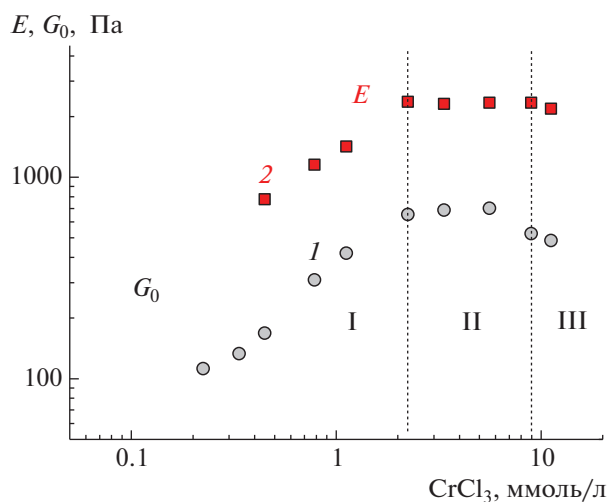


Рис. 2. Модуль упругости при сдвиге G_0 (1) и модуль упругости при сжатии E (2) в зависимости от концентрации сшивателя CrCl_3 , добавленного при синтезе, для водных растворов, содержащих 1 мас. % КМППГ. $T = 20^\circ\text{C}$. Здесь и на рис. 5 вертикальные штриховые линии обозначают границы трех областей концентрации сшивателя, обсуждающихся в тексте.

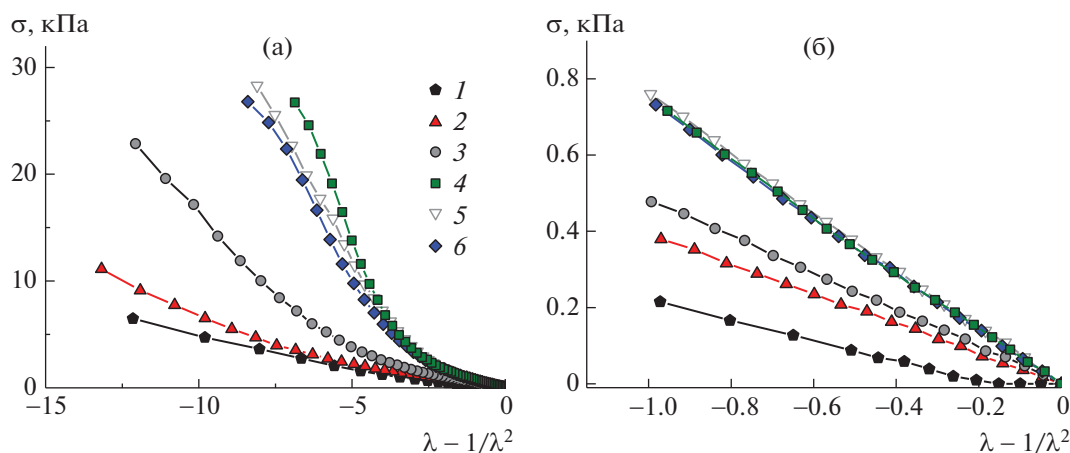


Рис. 3. Зависимости напряжения σ от $\lambda - 1/\lambda^2$ (а) и их начальные участки (б) для гидрогелей, содержащих 1 мас. % КМППГ и различные концентрации сшивателя CrCl_3 , добавленного при синтезе. $C_{\text{Cr}} = 0.45$ (1), 0.78 (2), 1.1 (3), 2.2 (4), 5.6 (5), 9.0 ммоль/л (6). $T = 20^\circ\text{C}$.

синтеза, которые не являются равновесно набухшими. Полученные результаты соответствуют постоянной концентрации полимера в гелях. Равновесная степень набухания α^3 при увеличении степени сшивки гелей КМППГ падает. Это связано с уменьшением длины субцепи N при увеличении степени сшивки (см. ниже), так как для полиэлектролитов в хорошем растворителе $\alpha^3 \sim N^{3/2}$ [59]. Как следствие, при малых степенях сшивки у равновесно набухших гелей модуль упругости меньше, чем у гелей после синтеза. Так, при концентрации сшивателя 0.45 ммоль/л степень набухания составляет порядка 39, т.е. концентрация полимера ϕ в равновесно набухшем геле оказывается меньше, чем в геле после синтеза; данное обстоятельство приводит к тому, что модуль упругости уменьшается при набухании (поскольку, например, для полиэлектролитных гелей в отсутствие соли $G_0 \sim \phi^{5/6}$ [60]). Таким образом, с увеличением степени сшивки уменьшается различие между модулями упругости равновесно набухших гелей и гелей после синтеза. В дальнейшем в работе рассматриваются модули упругости гелей после синтеза.

Для объяснения механического поведения гелей необходимо понимание закономерностей сшивания КМППГ на молекулярном уровне. Процесс сшивания зависит, во-первых, от количества доступных для сшивания функциональных групп КМППГ, и, во-вторых, от структуры и типа соединений, образуемых ионами хрома в растворе.

Полное количество функциональных карбоксиметильных групп полимера оценено методом ЯМР. Отнесение полос в спектрах проведено в соответствии с работой [61]. Из спектра ЯМР ^1H (рис. 4а) по отношению площадей пиков при 3.07 м.д. (сигнал $-\text{CH}_3$ протонов гидроксипропильной группы) и 4.5–5.3 м.д. (сигнал С1-протонов, свя-

занных с двумя атомами кислорода) определено количество гидроксипропильных групп, приходящихся на один моносахаридный остаток. Оно составило 0.41. Из спектра ^{13}C IGATED ЯМР (рис. 4б) найдено отношение количества карбоксиметильных (175–180 м.д.) и гидроксипропильных групп (15–20 м.д.), равное 0.25. Отсюда следует, что количество карбоксиметильных групп на один моносахаридный остаток составляет 0.1, а их полная концентрация — 5.3 ммоль/л. Известно, что во взаимодействие с ионами хрома вступают только депротонированные карбоксильные группы $-\text{COO}^-$, что связано со сложностью замещения протона соединениями хрома [62]. Количество депротонированных групп уменьшается при понижении pH, что происходит при увеличении содержания сшивателя в гелях, так как при их приготовлении водный раствор полимера (pH 5.5) смешивается с раствором CrCl_3 с pH ~ 2.8. Величины pH гелей при различных концентрациях CrCl_3 приведены в табл. 1. Собственная константа диссоциации карбоксиметильных групп pK составляет около 3.4 [63], причем карбоксиметильные группы находятся достаточно далеко друг от друга, что исключает их взаимное влияние при диссоциации. На основании этого рассчитана концентрация депротонированных групп при различных концентрациях сшивателя, представленная на рис. 5б.

Что касается ионов хрома, то в водных растворах они формируют несколько различных соединений. Ион Cr^{3+} координирует шесть молекул воды и существует в виде $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Данное соединение превалирует при pH < 2 [64]. При более высоких pH происходит гидролиз, появляются гидроксид-ионы $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ и гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$, который не растворяется в

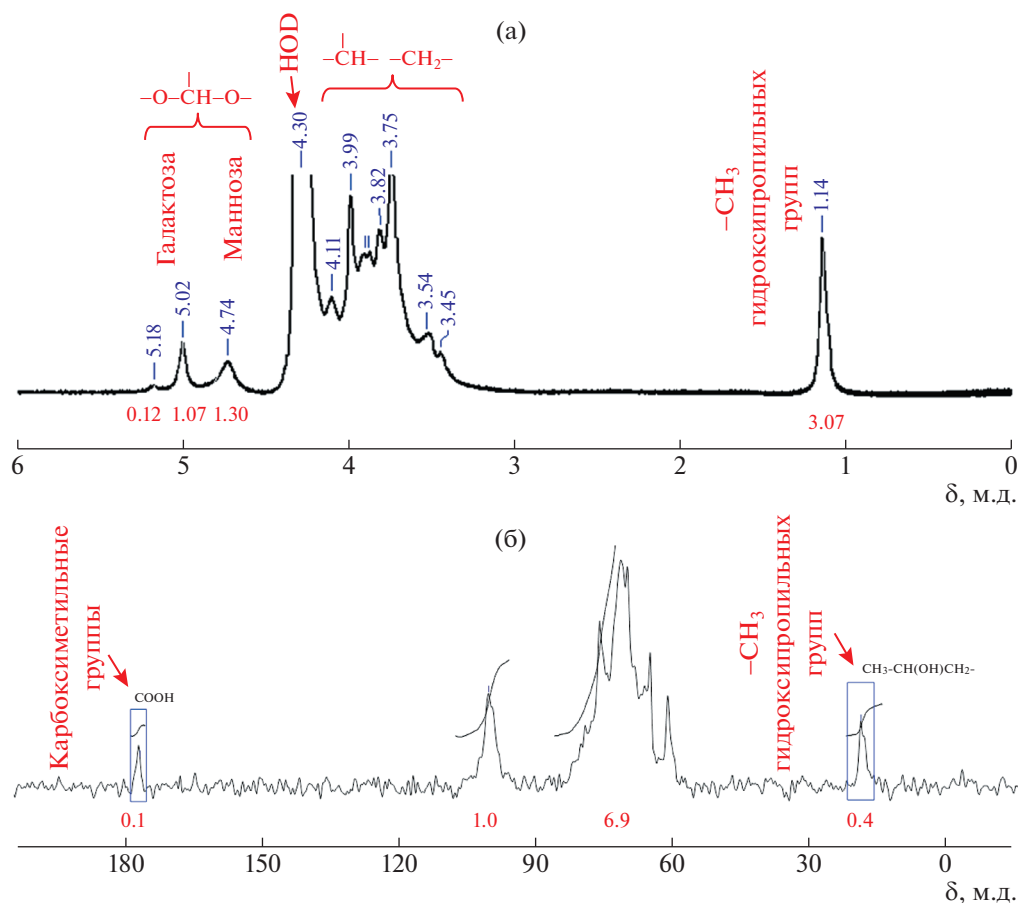


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H 0.8%-ного раствора КМГПГ в D_2O при 70°C (а) и спектр ^{13}C -IGATED ЯМР 3%-ного раствора КМГПГ в D_2O при 50°C (б). Отнесение полос выполнено в соответствии с работой [61].

воде. Различные мономерные ионы образуют друг с другом стабильные олигомеры (олаты), такие как $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ и т.д. Доли каждого из гидроксид-ионов и олатов изменяются при варьировании pH. Они рассчитаны согласно данным работы [64] (табл. 1). Сшивание карбоксильных групп различными ионами хрома происходит путем реакции обмена лигандами, при которой

скоординированные молекулы воды заменяются группами COO^- полимера [31]. При этом различные ионы хрома имеют разную способность к присоединению к карбоксильным группам и различную эффективность сшивания. Так, мономерные ионы не могут сшивать карбоксильные группы [22], поскольку, вероятно, слабо связываются с ними. Олаты же могут образовывать сшивки [32].

Таблица 1. pH гелей и доля различных соединений хрома при варьировании концентрации добавленного сшивателя CrCl_3 [64]

$[\text{CrCl}_3]$, ммоль/л	pH	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, мол. %	$\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, мол. %	$\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{+}$, мол. %	$\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, мол. %	$\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, мол. %
0.45	5.30	1	9	16	0	74
0.78	5.10	2	11	14	1	72
1.10	4.90	4	13	12	3	68
2.20	4.60	9	16	9	3	63
3.40	4.30	15	18	5	4	58
5.60	3.75	29	19	2	5	45
9.0	3.40	44	16	0	4	36
11.20	3.35	50	14	0	3	33

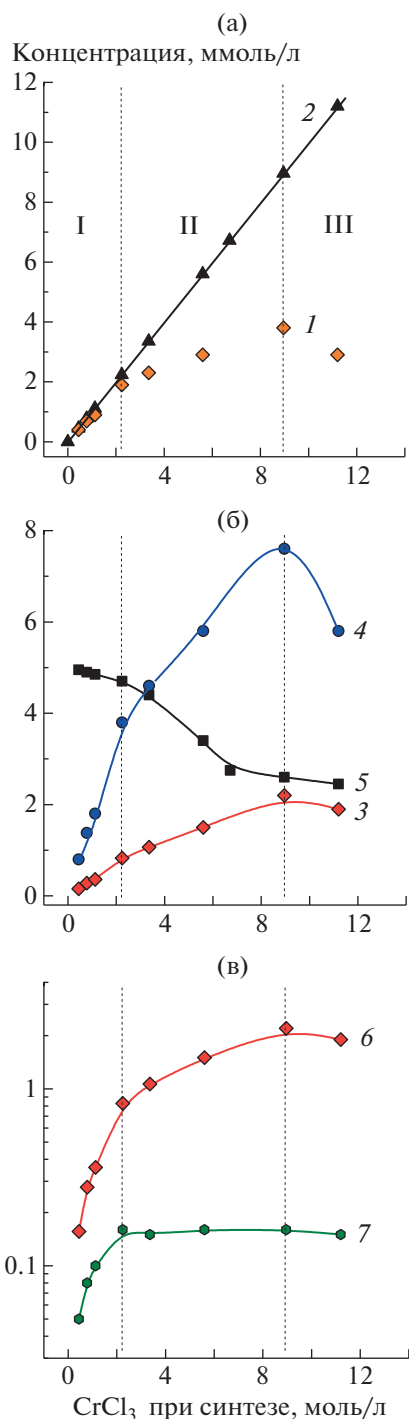


Рис. 5. Концентрации атомов хрома, связанных с гелем (1) и CrCl₃, добавленного при синтезе (2) (а), количество (3) и заряд (4) соединений хрома, связанных с гелем, и количество депротонированных карбоксильных групп КМГПГ (5) (б), а также количество соединений хрома, связанных с гелем (б) и образующих сшивки (7) (в), в зависимости от концентрации CrCl₃, добавленного при синтезе. Концентрация КМГПГ 1 мас. %. $T = 20^\circ\text{C}$.

Количество ионов хрома, присоединяющихся к молекулам КМГПГ, определено следующим способом. Гели помещали в большой объем рас-

творителя, в результате чего из них во внешний раствор выходили ионы, не связавшиеся с полимерными цепями. Затем гели высушивали и находили количество оставшихся в них ионов хрома методом рентгенофлуоресцентного анализа. Сравнение количества атомов хрома, связанных с гелем, с полным количеством добавленной соли CrCl₃ (концентрацией C_{Cr}) представлено на рис. 5а.

Полное количество присоединенных к полимерным цепям соединений хрома (различных мономеров и олигомеров) рассчитано из количества присоединенных атомов хрома, а также долей каждого из соединений, образующихся при различных pH (табл. 1). На рис. 5б количество и полный заряд связанных соединений сопоставлены с количеством депротонированных карбоксильных групп полимера.

Видно, что при малых C_{Cr} (<2.2 ммоль/л, область I), соответствующих участку роста модуля упругости на рис. 2, практически весь хром связывается с гелем (рис. 5а). Это происходит вследствие того, что в данной области количество депротонированных групп COO⁻, к которым возможно присоединение ионов, значительно больше, чем полное количество хрома (рис. 5б). В такой ситуации мономеры и олигомеры хрома могут присоединяться к нескольким группам COO⁻ различных макромолекул, образуя поперечные сшивки, вносящие вклад в упругость геля; к нескольким группам COO⁻ одной макромолекулы, образуя петли; к одной группе COO⁻ [18]. Эффективное количество соединений хрома, создающих поперечные сшивки (рис. 5в), оценено из модуля упругости гелей на сжатие E по формуле [65]

$$\nu_{\text{сш}} = \frac{E}{3RT(f/2)}.$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, T — температура, f — функциональность сшивков. Величина f принята равной 4 в расчете, что одно соединение хрома может связывать в основном две группы COO⁻ [58]. На рис. 5в видно, что лишь небольшая доля (5–10%) соединений хрома образует поперечные сшивки. По всей видимости, это обусловлено тем, что количество групп COO⁻ значительно больше, чем количество точек контакта между полимерными цепями, по которым может происходить сшивка. В процессе сшивания ионы хрома присоединяются к первым найденным ими группам COO⁻ и затем уже не могут от них отсоединиться вследствие большой энергии связи. Таким образом, они статистически распределяются между сшивками и другими участками сетки. Можно полагать, что количество петель невелико, поскольку раствор полимера находится в полуразбавленном режиме с зацеплениями (см. выше), и большинство соединений хрома присоединяется лишь к одной группе COO⁻.

При промежуточных C_{Cr} (2.2–9.0 ммоль/л, область II), соответствующих постоянному модулю упругости, с гелем связывается не весь хром, а лишь определенная его доля (рис. 5а). Абсолютное количество связанного хрома увеличивается при росте C_{Cr} , т.е. ионы хрома продолжают присоединяться к полимерным цепям. Это оказывается возможным, так как в рассматриваемой области количество связанных соединений по-прежнему меньше количества депротонированных групп COO^- (рис. 5б). Можно полагать, что модуль упругости и количество соединений, образующих сшивки, перестают расти (рис. 5в), поскольку все точки контакта между полимерными цепями, по которым возможно сшивание, оказываются заполненными [66], и далее ионы хрома присоединяются в основном к одной группе COO^- . Данное обстоятельство обуславливает изменения в структуре гелей и появление большего количества дефектов, что приводит к увеличению модуля потерь и диссипации энергии при деформации сдвига (рис. 1б). Так как заряд карбоксильной группы составляет -1 , а заряд практически всех соединений хрома больше $+1$ (табл. 1), при их присоединении осуществляется перезарядка функциональной группы. На рис. 5б видно, что на границе областей I и II полный заряд соединений хрома, присоединенных к цепям, оказывается близким к полному заряду карбоксильных групп. Следовательно, во второй области происходит смена полного заряда полимерных цепей с отрицательного на положительный и перезарядка геля как целого. По всей видимости, такая перезарядка и является причиной того, что несмотря на наличие доступных функциональных групп, не все добавленные положительно заряженные ионы хрома присоединяются к гелю. Их присоединению препятствует отталкивание от одноименно заряженных полимерных цепей [36, 67].

Наконец, в третьей области ($C_{Cr} > 9$ ммоль/л) количество соединений хрома, связанных с гелем, становится близким к полному количеству групп COO^- (по всей видимости, количество карбоксильных групп несколько больше, так как на часть ионов хрома “расходуется” несколько карбоксильных групп). Таким образом, все функциональные группы полимера оказываются заполненными. Небольшое уменьшение количества хрома, связанного с гелем (рис. 5а, 5б), и модуля упругости (рис. 2) обусловлено тем, что при увеличении C_{Cr} уменьшается количество депротонированных карбоксильных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены гидрогели КМППГ, сшитые ионами хрома (III), и исследовано влияние концентрации сшивателя на их свойства. Обнаружено, что при малых концентрациях

весь сшиватель прикрепляется к полимерным цепям, но лишь его часть образует поперечные сшивки, что является причиной роста модуля упругости. При промежуточных концентрациях сшивателя количество поперечных сшивок не увеличивается, и максимальное значение модуля упругости гелей достигается при концентрациях сшивателя значительно меньших, чем полное количество доступных функциональных групп. Это обусловлено тем, что при присоединении к макромолекулам большого количества ионов происходит перезарядка полимерных цепей, вследствие чего становится более сложным присоединение большего количества ионов. Наконец, при больших концентрациях сшивателя все функциональные группы оказываются заполненными, и свойства геля определяются количеством депротонированных карбоксильных групп. Закономерности, выявленные в работе, важны как с фундаментальной точки зрения для понимания взаимосвязи между процессом сшивания на молекулярном уровне и структурой получаемых сеток, так и с практической точки зрения для оптимизации механических свойств гидрогелей полиэлектролитов, сшитых ионами металлов.

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Крамаренко за ценные дискуссии и советы.

Исследование методом ^{13}C IGATED ЯМР проведено в Центре коллективного пользования “Центр исследования полимеров” Института синтетических полимерных материалов Российской академии наук.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-10162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wurm F., Rietzler B., Pham T., Bechtold T. // *Molecules*. 2020. V. 25. № 8. P. 1840.
2. Li H., Yang P., Pageni P., Tang C. // *Macromol. Rapid Commun.* 2017. V. 38. № 14. P. 1700109.
3. Rinaudo M. // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 1993. V. 4. № 2. P. 210.
4. Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 11. P. 1345.
5. Moradali M.F., Rehm B.H.A. // *Nat. Rev. Microbiol.* 2020. V. 18. P. 195.
6. Atala A., Kasper F.K., Mikos A.G. // *Sci. Transl. Med.* 2012. V. 4. № 160. P. 160rv12.
7. Gungor-Ozkerim P.S., Inci I., Zhang Y.S., Khademhosseini A., Dokmeci M.R. // *Biomater. Sci.* 2018. V. 6. № 5. P. 915.
8. Di Giacomo R., Bonanomi L., Costanza V., Maresca B., Daraio C. // *Sci. Robot.* 2017. V. 2. P. eaai9251.
9. Yuk H., Lin S., Ma C., Takaffoli M., Fang N.X., Zhao X. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 14230.
10. Cao Y., Mezzenga R. // *Nat. Food*. 2020. V. 1. № 2. P. 106.
11. Li L., Al-Muntasheri G.A., Liang F. // *Petroleum*. 2016. V. 2. № 4. P. 313.

12. Baird J.K., Sandford P.A., Cottrell I.W. // Nat. Biotechnol. 1983. V. 1. № 9. P. 778.
13. Lv Q., Hu X., Zhang X., Huang L., Liu Z., Sun G. // Materials Design. 2019. V. 181. P. 107934.
14. Lohmeijer B.G.G., Schubert U.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 10. P. 1413.
15. Li Q., Barrett D.G., Messersmith P.B., Holten-Andersen N. // ACS Nano. 2016. V. 10. № 1. P. 1317.
16. Włodarczyk-Biegun M.K., Paez J.I.I., Villiou M., Feng J., Del Campo A. // Biofabrication. 2020. V. 12. № 3. P. 035009.
17. Shibayama M. // Polysaccharide Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications / Ed. by P. Matricardi, F. Alhaique, T. Coviello. Boca Raton: CRC Press, 2016. Ch. 8. P. 261.
18. Gales J.R., Young T.-S., Willhite G.P., Green D.W. // SPE Adv. Technol. Ser. 1994. V. 2. № 2. P. 190.
19. Philippova O.E., Shibaev A.V., Muravlev D.A., Mityuk D.Yu. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 16. P. 6031.
20. Lee K.Y., Mooney D.J. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. № 1. P. 106.
21. Schupp D.J., Zhang X., Sun S., Cölfen H. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 34. P. 4913.
22. Nolte H., John S., Smidsrød O., Stokke B.T. // Carbohydr. Polym. 1992. V. 18. № 4. P. 243.
23. Bankole K.S., Blaich M. // Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol. 2014. V. 7. № 11. P. 2208.
24. Gotoh Y., Imakita J., Ohkoshi Y., Nagura M. // Polym. J. 2000. V. 32. № 10. P. 838.
25. Anjum S., Gurave P., Badiger M.V., Torris A., Tiwari N., Gupta B. // Polymer. 2017. V. 126. P. 196.
26. Wei Z., He J., Liang T., Oh H., Athas J., Tong Z., Wang C., Nie Z. // Polym. Chem. 2013. V. 4. № 17. P. 4601.
27. Prud'homme R.K., Uhl J.T., Poinsatte J.P. // SPE Proc. 1983. V. 23. № 5. P. 804.
28. Lund T., Smidsrød O., Torger Stokke B., Elgsaeter A. // Carbohydr. Polym. 1988. V. 8. № 4. P. 245.
29. Rahbari R., Francois J. // Polymer. 1992. V. 33. № 7. P. 1449.
30. Fernández Farrés I., Norton I.T. // Food Hydrocolloids. 2014. V. 40. P. 76.
31. Shu P. // Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1989. V. 396. P. 137.
32. Kolnes J., Stavland A., Thorsen S. // SPE Proc. 1991. № 21001-MS. P. 49.
33. Kolnes J., Stavland A., Ersdal T. // SPE Proc. 1997. № 37301-MS. P. 753.
34. Dolan D.M., Thiele J.L., Willhite G.P. // SPE Prod. Fac. 1998. V. 13. № 25454-PA. P. 97.
35. Young T.S., Hunt J.A., Green D.W., Willhite G.P. // SPE Reser. Eng. 1989. V. 4. № 3. P. 348.
36. Marudova-Zsivanovits M., Jilov N., Gencheva E. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. № 1. P. 160.
37. Shibaev A.V., Muravlev D.A., Muravleva A.K., Matveev V.V., Chalykh A.E., Philippova O.E. // Polymers. 2020. V. 12. № 4. P. 868.
38. Bocchinfuso G., Mazzuca C., Sandolo C., Margheritelli S., Alhaique F., Coviello T., Palleschi A. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 41. P. 13059.
39. Kesavan S., Prud'homme R.K. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 2026.
40. Berlangieri C., Poggi G., Murgia S., Monduzzi M., Dei L., Carretti E. // Coll. Surf. B. 2018. V. 168. P. 178.
41. Bishop M., Shahid N., Yang J., Barron A.R. // Dalton Trans. 2004. № 17. P. 2621.
42. Li L., Ezeokonkwo C.I., Lin L., Eliseeva K.E., Kallio W., Boney C.L., Howard P.R., Samuel M.M. // SPE Proc. 2010, SPE-133379-MS.
43. Schmidt D.D., Mackay B.A., Williams B.L., Beck F.E., Bell A.B., McMahon B.W., Bradley H., Lian E.G.W. // SPE Proc. 2015, SPE-173372-MS.
44. Conway M.W., Almond S.W., Briscoe J.E., Harris L.E. // SPE Proc. 1983, SPE-9334-PA. P. 315.
45. Kramer J., Prud'homme R.K., Wiltzius P., Mirau P., Knoll S. // Colloid Polym. Sci. 1988. V. 266. № 2. P. 145.
46. Huang F., Gundewar R.S., Loughridge B.W., Steed D.L. // SPE Prod. Oper. 2005. № SPE-94320-MS.
47. Reddy T., Tammishetti S. // J. Microencapsul. 2002. V. 19. № 3. P. 311.
48. Stuenzi H., Marty W. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 15. P. 2145.
49. Shibaev A.V., Kuklin A.I., Philippova O.E. // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. № 3. P. 351.
50. Shibaev A.V., Philippova O.E. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. № 6. P. 732.
51. Artykulnyi O.P., Shibaev A.V., Avdeev M.M., Ivankov O.I., Bulavin L.A., Petrenko V.I., Philippova O.E. // J. Mol. Liq. 2020. V. 308. P. 113045.
52. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. A. 1976. V. 351. P. 351.
53. Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuklin A.I., Arkharova N.A., Orekhov A.S., Philippova O.E. // Coll. Surf. A. 2020. V. 586. P. 124284.
54. Shibaev A.V., Makarov A.V., Kuklin A.I., Iliopoulos I., Philippova O.E. // Macromolecules. 2018. V. 51. № 1. P. 213.
55. Gervits L.L., Shibaev A.V., Gulyaev M.V., Molchanov V.S., Anisimov M.V., Pirogov Yu.A., Khokhlov A.R., Philippova O.E. // Bionanosci. 2017. V. 7. № 3. P. 456.
56. Chambon F., Winter H.H. // J. Rheol. 1987. V. 31. № 8. P. 683.
57. Young T.S., Willhite G.P., Green D.W. // Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery / Ed. by G.A. Stahl, D.N. Schulz. New York: Plenum Press, 1988.
58. Burrafato G., Carminati S., Bonaccorsi F., Lockhart T.P. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2402.
59. Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikawa K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 11. P. 3383.
60. Rubinstein M., Colby R.H., Dobrynin A.V., Joanny J.-F. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 398.
61. Szopinski D., Kulicke W.-M., Luinstra G.A. // Carbohydr. Polym. 2015. V. 119. P. 159.
62. El Brahm K., Francois J., Dupuis D. // Rheol. Acta. 1995. V. 34. № 1. P. 86.
63. Zhivkov A.M. // Cellulose - Fundamental Aspects / Ed. by T.G.M. Van De Ven London: InTechOpen, 2013. Ch. 8.
64. Dos Santos V.C.G., Salvado A. de P.A., Dragunski D.C., Peraro D.N.C., Tarley C.R.T., Caetano J. // Quím. Nova. 2012. V. 35. № 8. P. 16061611.
65. Philippova O.E., Khokhlov A.R. // Polymer Science / Ed. by M. Moeller, K. Matyjaszewsky. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 1. Ch. 13.
66. Pezron E., Leibler L., Ricard A., Lafuma F., Audebert R. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1169.
67. Hansen E.W., Lund T. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 24. P. 9811.