



ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ СШИВКИ, НАПОЛНЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS DIFFERENT DEGREE OF CROSSLINKING WITH TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES

УДК 544.773.432

DOI 10.24411/2658-3569-2021-10052

Мансуров Ренат Русланович, к.х.н., научный сотрудник, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, e-mail: renat.mans@gmail.com

Чернюк Семён Дмитриевич, магистрант, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, e-mail: univerekb@mail.ru

Павлова Ирина Алексеевна, магистрант, Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, e-mail: iricha1997_2010@mail.ru

Mansurov Renat Ruslanovich, PhD, Researcher, Ural Federal University, Yekaterinburg, e-mail: renat.mans@gmail.com

Chernyuk Semyon Dmitrievich, Student, Ural Federal University, Yekaterinburg, e-mail: univerekb@mail.ru

Pavlova Irina Alekseevna, Student, Ural Federal University, Yekaterinburg, e-mail: iricha1997_2010@mail.ru

Аннотация

Синтезированы гидрогели полиакриламида различной степени сшивки, а также композитные гидрогели полиакриламид/ TiO_2 с равномерно распределенными частицами TiO_2 . Определены значения модуля упругости ненаполненных и наполненных частицами TiO_2 гидрогелей различной степени сшивки. Прочность

на разрыв образцов гидрогелей нитевидной формы была определена по оригинальной методике. Установлено, что с уменьшением степени сечтатости модуль упругости и прочность на разрыв гидрогелей снижается. Введение наночастиц TiO_2 в полимерную сетку полиакриламида снижает модуль упругости, но увеличивает прочность на разрыв композитных гидрогелей. Наночастицы TiO_2 оказывают армирующее воздействие на полимерную матрицу гидрогеля полиакриламида.

Annotation

Polyacrylamide hydrogels different degrees of crosslinking as well as composite hydrogels polyacrylamide/ TiO_2 with uniformly distributed TiO_2 particles have been synthesized. The values of the modulus of elasticity of unfilled and filled with TiO_2 particles hydrogels of various degrees of crosslinking have been determined. The tensile strength of the samples of filamentary hydrogels was determined using an original method. It was found that with a decrease in the degree of crosslinking the elastic modulus and tensile strength of hydrogels decrease. The introduction of TiO_2 nanoparticles into the polymer network of polyacrylamide decreases the elastic modulus but increases the tensile strength of composite hydrogels. TiO_2 nanoparticles have a reinforcing effect on the polymer matrix of the polyacrylamide hydrogel.

Ключевые слова: диоксид титана, полиакриламид, композитные гидрогели, модуль упругости, прочность на разрыв.

Keywords: titanium dioxide, polyacrylamide, composite hydrogels, elastic modulus, tensile strength.

Нанодисперсный диоксид титана является одним из наиболее перспективных фотокатализаторов благодаря своей низкой стоимости, физико-химической стабильности и высокой каталитической активности. Помимо проблемы повышения фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 под воздействием солнечного света существует ряд проблем, связанных с конкретными приложе-

ниями, которые препятствуют широкому практическому применению фотокатализа с применением TiO_2 [1]. Так, например, на станциях водоочистки извлечение и повторное использование наночастиц TiO_2 после цикла фотокаталитической очистки воды является затруднительным. Одним из решений данной проблемы является иммобилизация наночастиц TiO_2 на каких-либо подложках или в пористых матрицах. В настоящее время многие исследователи сообщают о высокой перспективности иммобилизации частиц фотокатализатора в гидрогелях для целей фотокаталитического разложения молекул органических загрязнителей в воде [2]. Гидрогель представляет собой трехмерную сеть гидрофильного полимера, способного набухать в воде. В полимерную сетку гидрогеля могут быть включены различные твердые частицы наполнителя, образуя при этом композитный гидрогель. Благодаря сорбционной активности гидрогелевой матрицы, на поверхности иммобилизованных частиц фотокатализатора концентрируются молекулы загрязнителя, с последующим их фотокаталитическим разложением на поверхности частиц TiO_2 при УФ-облучении.

Очевидно, что для практического применения нужны прочные гидрогелевые матрицы. Стоит отметить, что в настоящее время в литературе существует незначительное число работ, посвященных композитным гидрогелям, наполненным фотокаталитически активными частицам. При этом из них только лишь в нескольких работах исследуются физико-механические свойства гидрогелей. Во многом это обусловлено «мягкой» структурой гелей, не позволяющей применять для них традиционные подходы, используемые при тестировании прочности полимерных материалов.

В работе [3] авторы отмечают, что при иммобилизации наночастиц TiO_2 в гидрогель полиакриламида улучшаются механические свойства композитных гидрогелей. Было обнаружено, что размер пор и степень набухания гидрогелей уменьшаются при иммобилизации в их объеме наночастиц фотокатализатора. При этом в работе [4] было установлено, что повышенная степень наполнения гидрогеля частицами TiO_2 приводит к снижению прочностных свойств компо-

зитных гелей полиакриламида, а также снижению фотокаталитической активности частиц TiO_2 вследствие агрегации частиц в объеме гидрогелевой матрицы.

Степень сетчатости является важнейшей характеристикой гидрогеля, влияющей на большинство его свойств, включая прочность на разрыв и упругость. Настоящая работа посвящена исследованию влияния степени сетчатости, а также наполнения частицами TiO_2 на физико-механические свойства гидрогелей полиакриламида.

Объекты исследования

В качестве фотокатализатора были использованы наночастицы TiO_2 марки P25 (Degusa-Evonik). Удельная поверхность ($S_{уд}$) была определена методом низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3020 и составила величину $45.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Методом графического анализа микрофотографий определяли распределение частиц по размерам, считая частицы квази-сферическими. Распределение частиц по размерам было близко к логарифмически нормальному. Среднечисловой диаметр наночастиц $d_n(\text{ПЭМ})$ составил 39 нм, средневзвешенный диаметр $d_w(\text{ПЭМ})$ – 115 нм. Эффективная оптическая ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) образца TiO_2 была определена по методике [5] на основе спектров диффузного отражения, которые были получены на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu) с помощью приставки «интегрирующая сфера» модели «isr-2600 plus». Полученное значение ШЗЗ для образца TiO_2 составило величину 3.38 эВ.

В роли полимерной матрицы для иммобилизации наночастиц TiO_2 выступал гидрогель полиакриламида различной степени сшивки полимерной матрицы. Гидрогели синтезировали при комнатной температуре методом радикальной полимеризации акриламида в водном растворе. Для создания пространственной сетчатой структуры гидрогеля использовали сшивающий агент N,N-метилендиакриламид. Соотношение мономера и сшивающего агента, задаваемое условиями синтеза, составляло 1:50, 1:100, 1:200, 1:300 и 1:500. В дальнейшем это соотношение определяло степень сетчатости геля. С целью наполнения гелей

отдельно готовили водную суспензию частиц TiO_2 . В качестве инициатора полимеризации использовали персульфат аммония, ускорителем полимеризации служил N,N,N',N' -тетраметилметиленадиамин. Синтез проводили в стеклянных капиллярах диаметром 2 мм при комнатной температуре, а также в цилиндрах диаметром 15 мм. Полученные образцы гелей промывали в течение двух недель дистиллированной водой для удаления олигомерных фракций полиакриламида и достижения равновесной степени набухания.

Методы исследования

Равновесная степень набухания гелей в воде была определена гравиметрическим методом путем измерения массы набухшего и высушенного от воды геля. Рассчитывали степень набухания гелей по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

где m_1 – масса сухого геля, m_2 – масса набухшего геля.

Частицы TiO_2 не набухают в воде, поэтому эффективную степень набухания полимерной сетки композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 рассчитывали по формуле:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\omega_{\text{ПАА}}},$$

где $\omega_{\text{ПАА}}$ – массовая доля ПАА в высушенном образце композитного гидрогеля.

Для определения модуля упругости гидрогелей использовали метод нагружений. В цилиндр с поршнем помещали цилиндрический образец геля и заливали водой для поддержания равновесной степени набухания геля. Далее проводили нагружение стандартными разновесами и производили фотографирование образца под нагрузкой. Относительное изменение размеров образца ϵ под нагрузкой получали обработкой цифровых снимков. Напряжение на образец гидрогеля σ рассчитывали, как отношение прилагаемой силы к площади поверхно-

сти образца в месте контакта с поршнем. Модуль упругости гидрогелей был рассчитан путем аппроксимации начального линейного участка деформационной кривой в координатах $\sigma - \left(1/\varepsilon^2 - \varepsilon\right)$.

Для определения прочности на разрыв гидрогелей использовали установку оригинальной конструкции, построенной по принципу рычажных весов. На одном плече закрепляется образец геля нитевидной формы. Точка приложения силы, располагающаяся на конце другого плеча, представлена набором разновесов. После достижения равновесия плеч происходит последило нагружение системы вплоть до разрыва образца. Прочность на разрыв гидрогеля рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\text{разр}} = \frac{l_1 m 9,8 \cdot 10^{-3}}{l_2 S_{\text{сеч}}},$$

где l_1/l_2 – соотношение длин плеч рычага; m – нагружаемая масса; $S_{\text{сеч}}$ – площадь сечения геля.

С целью надежного крепления образца геля в зажимах установки использовали оригинальную методику пробоподготовки гелей (см. рисунок 1). Срединная часть гидрогеля нитевидной формы помещали в емкость с дистиллированной водой и оставляли в темном месте в течение суток при комнатной температуре. Высушенные от воды концы образца гидрогеля зажимались в пружинных зажимах установки. Далее производили испытания на разрыв. Разрыв происходил по центральной части образца, представляющей собой гидрогель полиакриламида.

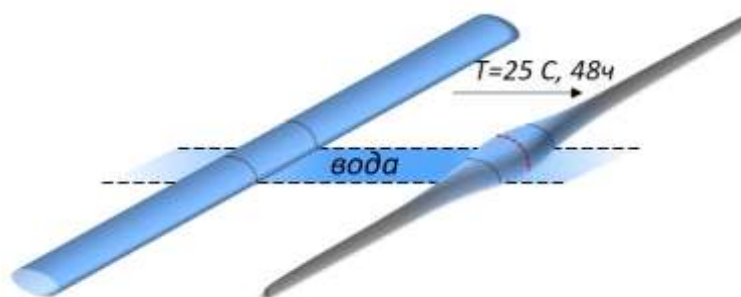


Рисунок 1 – Пробоподготовка образцов гидрогелей для испытаний разрывной прочности

Результаты и их обсуждение

Значения равновесной степени набухания ненаполненных и наполненных частицами TiO_2 гидрогелей полиакриламида в зависимости от степени сшивки представлены на рисунке 2.

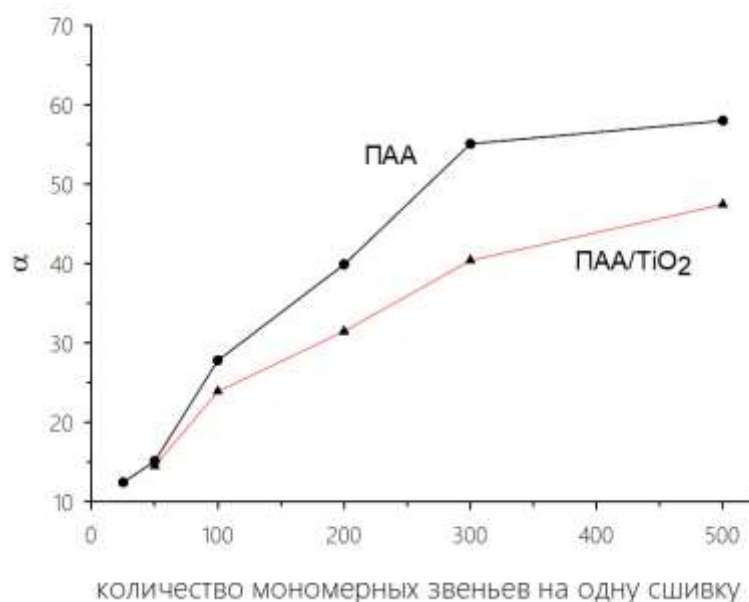


Рисунок 2 – Зависимость степени набухания от степени сшивки для гидрогеля полиакриламида и композитного гидрогеля с частицами TiO_2 ($\omega_{\text{TiO}_2}=0,002$ мас.%)

Из рисунка 2 видно, что вне зависимости от наполнения при уменьшении степени сшивки гидрогеля способность полимера набухать увеличивается. При уменьшении степени сшивки расстояние между узлами сшивки увеличивается, что способствует разворачиванию макромолекул в процессе взаимодействия с молекулами воды. Аналогичная зависимость наблюдается и для композитного гидрогеля с частицами TiO_2 , но достигаются уже меньшие значения степени набухания. Вероятно, это связано с тем, что наличие межфазной границы раздела между наночастицами и полимерной сеткой обуславливает ограничение числа конформаций макромолекул, что приводит к уменьшению их гибкости и, как следствие, ограничению набухания полимерной матрицы.

На основании полученных данных по набухания были рассчитаны параметры надмолекулярной структуры матрицы гидрогеля. Плотность сетчатой

структуры композитных гидрогелей оценивали по величине их равновесной степени набухания в воде, используя уравнение Флори–Ренера [6]:

$$N_c = \frac{V_1(0.5\alpha^{-1} - \alpha^{-1/3})}{V_1[\ln(1 - \alpha^{-1}) + \alpha^{-1} + \chi\alpha^{-2}]},$$

где V_1 , V_2 — парциальный мольный объем растворителя и полимера, соответственно, χ — термодинамический параметр Флори–Хаггинса взаимодействия полимера с растворителем.

Средний квадрат расстояния между концами полимерной цепи, содержащей N звеньев, был рассчитан с учетом конформации статистического клубка для цепи с заторможенным вращением:

$$\langle R^2 \rangle = Na^2 \frac{1 - \cos\vartheta}{1 + \cos\vartheta},$$

где N — число связей в полимерной цепи, a — длина химической связи, ϑ — угол химической связи.

Результаты расчетов для ненаполненных и наполненных частицами TiO_2 гидрогелей полиакриламида различной степени сшивки представлены в таблице 1 и 2, соответственно. На основании рассчитанных параметров полимерной сетки композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 можно сделать вывод о полной иммобилизации наночастиц в матрице гидрогеля, поскольку среднеквадратичное расстояние между узлами сшивки, сопоставимо с размером частиц TiO_2 ($d_n(\text{ПЭМ}) = 39$ нм).

Таблица 1 – Свойства гидрогелей полиакриламида

Мольное соотношение МДАА:АА	Степень набухания (α)	N_c , шт	$\langle R^2 \rangle$, нм
1:50	15.39	70	6
1:100	28.03	200	18
1:200	40.06	370	33
1:300	55.20	641	58

1:500	58.10	699	63
-------	-------	-----	----

Таблица 2 – Свойства композитных гидрогелей полиакриламид/TiO₂

Мольное соотношение МДАА:АА	ω_{TiO_2} , масс. %	Степень набухания композита ПАА/TiO ₂ , α	Степень набухания ПАА, α'	N _c , шт	$\langle R^2 \rangle$, нм
1:50	0.0036	14.8	14.85	65	6
1:100	0.0022	24.13	24.18	154	14
1:200	0.0015	37.1	37.16	325	29
1:300	0.0014	40.57	40.63	379	34
1:500	0.0012	47.59	47.65	498	45

Способность материала упруго деформироваться при приложении к нему силы оценивается модулем упругости. Отклик полимерного гидрогеля на статическое деформационное сжатие зависит от природы полимерных цепей, количества узлов сшивки, скорости развития деформации, а также наличия частиц наполнителя. Из рисунка 3 а видно, что модуль упругости гидрогеля в целом снижается при уменьшении степени сшивки, поскольку происходит увеличение длины сегментов цепи между узлами сшивки и, как следствие, повышается деформация материала. Рост модуля упругости для образца с мольным соотношением МДАА:АА равным 1:500 можно объяснить достижением конечной растяжимости цепей полимерной сетки.

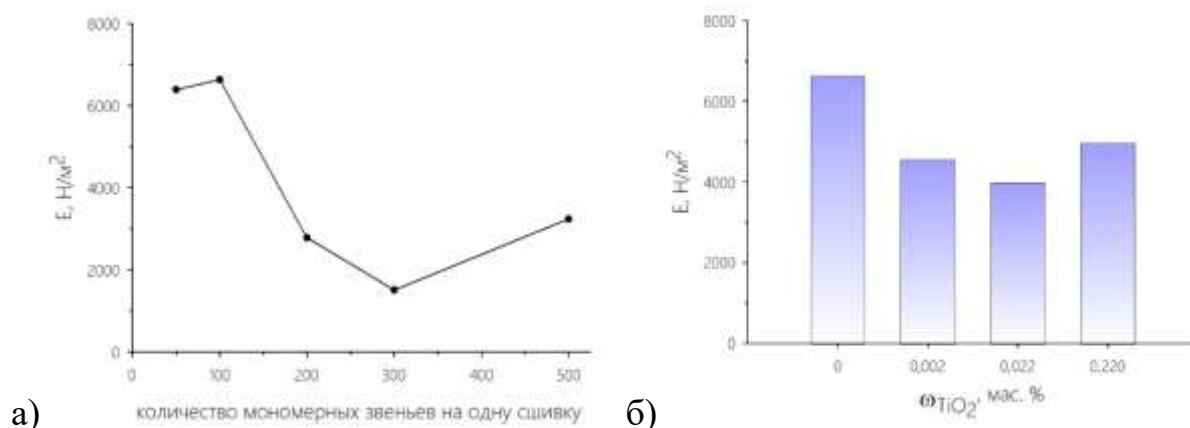


Рисунок 3 – Зависимость модуля упругости гидрогеля полиакриламида от степени сшивки полимерной матрицы (а). Влияние степени наполнения на модуль упругости композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 с мольным соотношением МДАА:АА равным 1:100 (б)

Зависимость модуля упругости для композитных гелей ПАА/ TiO_2 различного наполнения представлена на рисунке 3б. Видно, что добавление наночастиц в целом снижает модуль упругости гидрогеля, что может быть следствием разрыхления полимерной матрицы полиакриламида. При повышенной степени наполнения равномерное распределение частиц в объеме гидрогеля нарушается в виду процесса агрегации частиц, что вероятно и обуславливает повышение модуля упругости. Можно предположить, что концентрация частиц TiO_2 в геле равная 0,22 мас. % является критической для композитного гидрогеля полиакриламид/ TiO_2 , что соотносится с работой [4].

На рисунке 4 а представлена зависимость прочности на разрыв гидрогеля полиакриламида от степени сшивки. Видно, что с уменьшением степени сшивки прочность гидрогеля уменьшается, что обусловлено снижением плотности полимерной сетки.

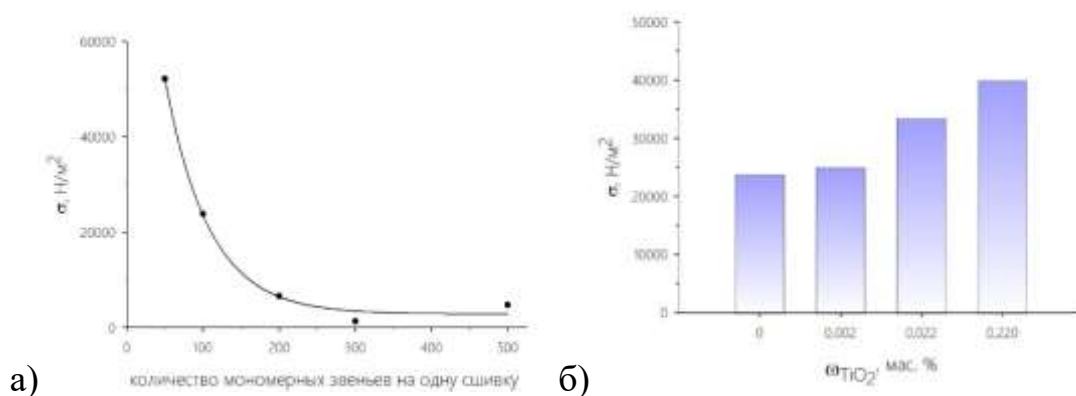


Рисунок 4 – Зависимость прочности на разрыв гидрогеля полиакриламида от степени сшивки полимерной сетки (а). Влияние степени наполнения на разрывную прочность композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 с мольным соотношением МДАА:АА равным 1:100 (б)

На рисунке 4 б представлено влияние степени наполнения на разрывную прочность композитного гидрогеля с мольным соотношением МДАА:АА равным 1:100. Из рисунка видно, что прочность увеличивается монотонно почти в два раза. Разрыхление структуры геля при наполнение не должно способствовать увеличению прочности. Вероятно, что увеличение прочности обусловлено формированием перколяционной структуры из частиц TiO_2 в процессе синтеза композитных гидрогелей [7].

Известно, что частицы TiO_2 в водной среде склоны к агрегированию в водной среде [1]. В работе использовался реакционный состав на водной основе, в среде которого, вероятно, частицы начинали агрегировать. Однако использование ускорителя полимеризации в виде TEMED позволяет проводить синтез гидрогелей при комнатной температуре в течение нескольких минут. Вероятно, что именно благодаря высокой скорости синтеза гидрогелей, частицы не успевают полностью скоагулировать в водной среде, образуя «преагрегационную» структуру из частиц TiO_2 в полимерной сетке гидрогеля полиакриламида. При разрыве образца композитного гидрогеля требуется приложить дополнительное напряжение на разрушение образовавшейся перколяционной структуры из частиц TiO_2 . При этом чем больше частиц TiO_2 в объеме гидрогеля, тем больше суммарная прочность на разрыв композитного гидрогеля ПАА/ TiO_2 (см. рисунок 4 б).

Выводы

При уменьшении степени сшивки полимерной сетки наблюдается увеличение степени набухания гидрогелей полиакриламида независимо от наличия в них частиц TiO_2 . При этом для композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 характерны меньшие значения степени набухания. Установлено уменьшение модуля упругости гидрогелей полиакриламида при уменьшении степени сшивки. Добавление наночастиц TiO_2 снижает модуль упругости гидрогелей, что вероятно связано с разрыхлением полимерной матрицы полиакриламида. Прочность на разрыв гидрогелей полиакриламида также снижается при уменьшении степени сшивки. При этом иммобилизация наночастиц TiO_2 в полимерной матрице

полиакриламида повышает прочность на разрыв композитных гидрогелей. Армирующее воздействие наночастиц TiO_2 на полимерную матрицу вероятно обусловлено образованием перколяционной структуры частиц TiO_2 в процессе «быстрого» синтеза композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 .

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60015.

Список литературы

1. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials // Chem. Rev. 2014. V. 114. No. 19. P. 9919-9986.
2. Srikanth B. et al. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment // J. Environ. Manage. 2017. V. 200. P. 60-78.
3. Lučić M. et al. The potential application of TiO_2 /hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes // Sep. Purif. Technol. 2014. V. 122. No. 4. P. 206-216.
4. Kazemi F. et al. Photodegradation of methylene blue with a titanium dioxide/polyacrylamide photocatalyst under sunlight // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. No. 19. P. 1-9.
5. López R., Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : A comparative study // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 61. No. 1. P. 1-7.
6. Quesada-Pérez M., Maroto-Centeno J.A., Forcada J., Hidalgo-Alvarez R. Gel swelling theories: the classical formalism and recent approaches // Soft Matter. 2011. V. 7. No. 22. P. 10536-10547.

7. Vernerey F., Bryant S. The role of percolation in hydrogel-based tissue engineering and bioprinting // Current Opinion in Biomedical Engineering. 2020. V. 15. P. 68-74.