

SEMI-INTERPENETRIRAJUĆE POLIMERNE MREŽE NA BAZI POLI(N-IZOPROPILAKRILAMIDA) I POLI(N-VINILPIROLIDONA)

Tri serije semi-interpenetrirajućih polimernih mreža, semi-IPN, na bazi umreženog poli(N-izopropilakrilamida), PNIPA, i 1, 2 i 3 mas.% linearnog poli(N-vinilpirolidona), PVP, sintetisane su sa ciljem da se poboljšaju mehanička svojstva PNIPA gelova. Ispitivan je uticaj prisustva različite količine linearnog hidrofilnog polimera na temperaturu indukovani pseudo-fazni prelaz, proces bubrenja, kao i na mehanička svojstva hidrogelova. Polimerne mreže sa četiri različite gustine umreženosti dobijene su variranjem molskog odnosa monomera (N-izopropilakrilamid) i umreživača (N,N'-metilenbisakrilamid, MBA) od 25/1 do 100/1. Hidrogelovi su karakterisani određivanjem ravnotežnog stepena bubrenja, dinamičkog modula na smicanje, efikasnosti umreženja, zatezne čvrstoće i izduženja do kidanja. Uvođenjem linearnog hidrofilnog PVP-a u PNIPA mrežu ravnotežni stepen bubrenja raste i kreće se u opsegu od 7 do 16,5. Najveće vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja pokazuju semi-IPN sa 2 i 3 mas.% PVP i molskim odnosom NIPA/MBA od 75/1 i 100/1. U odnosu na PNIPA hidrogelove ravnotežni stepen bubrenja kod ovih uzoraka veći je za 25–38%. Najveći efekat ojačanja, izračunat iz odnosa $G'_{red}(semi-IPN)/G'_{red}(PNIPA)$, postignut je uvođenjem 2 mas.% PVP-a. Vrednosti zatezne čvrstoće semi-interpenetrirajućih mreža ojačanih linearnim PVP-om veće su od vrednosti za PNIPA mreže i kreću se u intervalu od 5–12 kPa. Izduženje do kidanja za ove semi-IPN je između 22 i 55%, što je za 22–41% veće od vrednosti za PNIPA mreže. Ispitivanja mehaničkih svojstava na istezanje pokazala su (i potvrdila) da prisustvo 2 mas.% linearnog PVP polimera, značajno ojačava PNIPA mrežu.

Polimerni gel se sastoji od mreže fleksibilnih umreženih polimernih lanaca i fluida koji ispunjava unutrašnji prostor mreže. Hidrogelovi spadaju u polimerne materijale koji imaju sposobnost da bubre u vodi i apsorbuju velike količine vode unutar svoje strukture, ali se ne rastvaraju u vodi [1,2]. Zahvaljujući velikom sadržaju vode, mekoj i elastičnoj konzistenciji, hidrogelovi više nego bilo koja druga klasa sintetskih biomaterijala podsećaju na živa tkiva [3]. Zbog te činjenice sve je veći spektar aplikacija kako u medicini tako i farmaciji za koje se predlaže upotreba gelova. Hidrogelovi osetljivi na spoljašnje stimulanse pružaju velike mogućnosti za različite primene jer se fizičko–hemijska i mehanička svojstva mogu kontrolisati promenom fizioloških uslova (pH, temperature, jonske jačine, promena koncentracije biološki aktivnih supstanci...). Najveću primenu u medicini, farmaciji i hemijskom inženjerstvu hidrogelovi našli su za izradu mekih kontaktnih sočiva, mekih tkiva, veštačke hrskavice, veštačkih mišića, biosenzora, kao obloge za tretman opekotina, kontrolisano otpuštanje

lekova, u procesima separacije, koncentrovanju rastvora, u kontroli aktivnosti enzima, itd. [4]

Polimeri, koji ispoljavaju zapreminski pseudo-fazni prelaz pod dejstvom spoljnih hemijskih i fizičkih uticaja kao što su temperatura, pH, naelektrisanje, polarnost rastvarača ili električno polje, u poslednje vreme privlače veliku pažnju kako u fundamentalnom tako i u tehnološkom pogledu. Hidrogelovi na bazi umreženih poli(N-izopropilakrilamida), PNIPA, ispoljavaju zapreminski pseudo-fazni prelaz na temperaturi oko 34°C [5], što je neznatno više od donje kritične temperature rastvorljivosti (LCST \approx 32°C) karakteristične za linearni neumrežen polimer u vodenom rastvoru. Linearni PNIPA polimeri pokazuju oštar pseudo-fazni prelaz usled konformacionih promena kao posledica otpuštanja strukturiranih molekula vode oko polimernog lanca. U PNIPA hidrogelovima, zapreminski pseudo-fazni prelaz je indukovano istovremenom dehidracijom hidrofobne izopropil grupe u polimernom lancu i entropijske vučne sile, koja skuplja gel. Zapreminski pseudo-fazni prelaz PNIPA hidrogelova zavisi od odnosa hidrofilnosti amidne grupe i hidrofobnosti izopropilne grupe, koji se menja sa promenom temperature.

Nedostaci ovih hidrogelova koji u najvećoj meri ograničavaju njihovu primenu su relativno sporo reagovanje na promene u spoljašnjoj sredini i nezado-

Adresa autora: J. Donlagić, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd
E-mail: jasna@tmf.bg.ac.yu
Rad primljen: Septembar 25, 2007.
Rad prihvaćen: Oktobar 20, 2007.

voljavajuća mehanička svojstva. Mnogi istraživači napravili su značajne doprinose u sintezi PNIPA gelova sa brzim promenama u procesima bubrenje/skupljanje. Jedan od načina, koji su predložili Okano i saradnici [6], jeste modifikacija molekulske strukture uvođenjem kalemljenih hidrofilnih poli(etilenoksidnih) (PEO) lanaca. PEO lanci sa pokretnim slobodnim krajevima, formiraju kanale koji olakšavaju prolaz molekula vode kroz površinsku pokožicu, koja inače usporava proces dehidratacije kod konvencionalnih PNIPA gelova. Caykara i saradnici [7] ispitali su uticaj poli(etilenoksida) (PEO), kao agensa za formiranje pora, na sintezu PNIPA gelova sa makroporoznom strukturom i kinetiku procesa bubrenje/skupljanje. Uvođenje linearnog polimera takođe ubrzava odgovor hidrogelova pri promeni temperature što su pokazali Zhang i saradnici [2], sintetisajući semi-IPN mreže sa poli(vinilalkoholom) (PVA) kao linearnom komponentom. U literaturi poznati su i drugi načini za poboljšanje temperaturne osetljivosti PNIPA gelova kao što su: sinteza gelova u rastvoru glukoze [8], polimerizacija i umrežavanje u smeši rastvarača, hladni tretman gelova nakon sinteze, tehnika fazne separacije izvođenjem polimerizacije iznad LCST [9].

Hidrogelovi na bazi PNIPA su suviše slabi i krta da bi podneli napone i deformacije koji se javljaju pri njihovoj primeni. Na mehanička svojstva može se uticati promenom sastava komonomera (ukoliko je gel na bazi kopolimera) [10], stepena umreženja ili reakcionih uslova (vremena reakcije, temperature, vrste i količine rastvarača). Poboljšanje mehaničkih svojstava može se postići i sintezom interpenetrirajućih i semi-interpenetrirajućih mreža [11,12], kao i nanokompozita upotrebom glina umesto organskog umreživača [13,14].

Predmet ovog rada je bio optimizacija strukture i svojstava temperaturno osetljivih hidrogelova primenom koncepta semi-interpenetrirajućih mreža, sa ciljem da se dobiju hidrogelovi boljih mehaničkih svojstava i većih promena bubrenje/skupljanje pri pseudo-faznom prelazu. Sintetisane su tri serije semi-interpenetrirajućih polimernih mreža, semi-IPN, na bazi umreženog poli(N-izopropilakrilamida), PNIPA, sa 1, 2 i 3 mas.% linearnog poli(N-vinilpirolidona), PVP, sa molarnom masom $\bar{M}_w = 1,3 \cdot 10^6$ g/mol. Ispitivan je uticaj masenog sadržaja poli(N-vinilpirolidona) unutar polimerne mreže kao i gustine umreženosti na pseudo-fazni prelaz, proces bubrenja/sakupljanja i mehanička svojstva semi-IPN hidrogelova. Hidrogelovi su sintetisani polimerizacijom preko slobodnih radikala u redoks sistemu na 4 °C u vodenom rastvoru [15]. Polimerne mreže sa četiri različite gustine umreženosti su dobijene variranjem molskog odnosa monomera (NIPA) prema umreživaču (N,N'-metilenbisakrilamid, MBA) od 25/1 do 100/1. Hidrogelovi su karakterisani određivanjem ravnotežnog stepena

bubrenja na 25 °C, dinamičkog modula smicanja, gustine umreženosti, kao i zatezne čvrstoće i izduženja do kidanja.

EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteza

Hidrogelovi su sintetisani radikalnom polimerizacijom u vodenom rastvoru PVP-a koncentracije 1, 2, i 3 mas.%. Reakcija se vodi u ledenom kupatilu na ≈ 4 °C. Za sintezu svih hidrogelova korišćeno je 2,0 g (0,0177 mol) NIPA, a masa umreživača, MBA, varirana je na osnovu željenog molskog odnosa NIPA/MBA. Odmerena masa monomera i umreživača doda se u 20 ml rastvora PVP odgovarajućeg mas. %. Smeša se barbotira azotom i meša na magnetnoj mešalici dok se sve komponente potpuno ne rastvore (najmanje 30 minuta da bi se uklonio kiseonik). Nakon dodatka 0,2 cm³ sveže pripremljenog 10 mas.% rastvora inicijatora amonijum-persulfata, APS, i 4,8 μ l ubrzivača N,N,N',N'-tetrametiletilediamina, TEMED, reakciona smeša se izliva u kalup i ostavlja u frižider naredna 24 h na temperaturi od 4 °C da se završi reakcija polimerizacije. Kalup se sastoji od dve staklene ploče, dimenzija 12,5 x 12,5 cm koje su razdvojene PVC crevom, debljine 2 mm.

Karakterizacija hidrogelova

Bubrenje hidrogelova u vodi, sa uzorcima u obliku diska prečnika 1 cm, praćen je gravimetrijski, merenjem mase uzoraka u jednakim vremenskim intervalima do postizanja ravnoteže, tj. konstantne mase gela, najmanje četiri dana na temperaturi od 25 °C. Ravnotežni stepen bubrenja dobijen je kao srednja vrednost pet merenja za svaki uzorak hidrogela. Temperatura pseudo-faznog prelaza hidrogelova je određivana praćenjem promene ravnotežnog stepena bubrenja sa povećanjem temperature u intervalu od 25 do 40 °C. Proces sakupljanja tj. kontrakcije hidrogelova praćen je preko gubitaka vode, odnosno sadržaja zaostale vode u hidrogelovima u zavisnosti od vremena na temperaturi 40 °C.

Dinamičko-mehanička svojstva hidrogelova ispitivana su na mehaničkom spektrometru Rheometrics, model "RMS 605". Korišćena je geometrija paralelnih ploča prečnika 25 mm. Hidrogelovi su izloženi konstantnoj deformaciji na smicanje od 10%, pri promeni frekvencije u intervalu od 0,1 do 100 rad/s. Ponašanje hidrogelova pri istezanju ispitivano je na kidalici Instron, model 1185, na uzorcima u obliku traka dimenzija 70 x 5 mm. Korišćena je glava od 10 N, a brzina mosta i pisača bila je 10 mm/min. Vrednosti izduženja do kidanja, zatezne čvrstoće i modula elastičnosti računati su kao srednja vrednost pet merenja.

Za ispitivanje morfologije hidrogelova korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Da bi se sačuvala struktura mreže gelovi su najpre u nabubrelom stanju zamrznuti, a zatim sušeni u liofilizatoru 24 h pod vakuumom na temperaturi od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Osušeni uzorci su potopljeni u tečni azot i pažljivo prelomljeni, kako bi se posmatrala unutrašnja morfologija hidrogelova. U uređaju za naparavanje uzorci su prekriveni tankim slojem legure platina-paladijum i ispitivani na elektronskom mikroskopu JEOL JSM-5800 na 20 kV.

REZULTATI I DISKUSIJA

Sintetisane su tri serije semi-interpenetrirajućih polimernih mreža, semi-IPN, na bazi umreženog poli(N-izopropilakrilamida) sa 1, 2 i 3 mas.% linearnog poli(N-vinilpirolidona) unutar mreže. Ispitivan je uticaj masenog sadržaja linearnog hidrofilnog poli(N-vinilpirolidona) unutar polimerne mreže kao i gustine umreženosti polimerne mreže na fazni prelaz, proces bubrenja i skupljanja, i na mehanička svojstva semi-IPN hidrogelova.

Stepen bubrenja sintetisanih hidrogelova, određivan gravimetrijski, računat je na sledeći način:

$$Q = \frac{m_t}{m_0}$$

gde je m_t – masa nabubrelog gela u trenutku t , a m_0 – masa suvog gela.

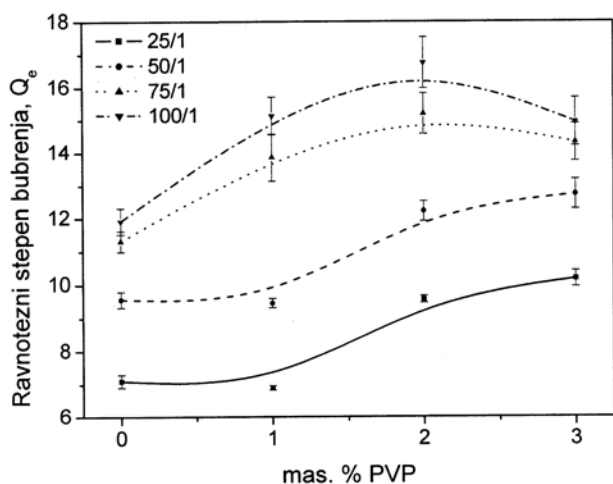
Ravnotežni stepen bubrenja, Q_e , za ispitivane semi-IPN kreće se u opsegu od 7 do 16,5. Za uzorke sa odnosom NIPA/MBA 25/1 i 50/1 ravnotežni stepen bubrenja raste sa povećanjem mas.% interpenetranta i ima vrednosti veće za 30–42% u odnosu na PNIPA mreže. Uzorci semi-IPN sa odnosom NIPA/MBA 75/1 i 100/1 maksimalni ravnotežni stepen

bubrenja dostižu pri koncentraciji PVP-a od 2 mas.% i on je veći za 34–38% u odnosu na PNIPA mreže sa istim odnosom monomer/umreživač (slika 1).

Povećanje ravnotežnog stepena bubrenja sa povećanjem mas.% PVP-a može se objasniti povećanjem koncentracija hidrofilnih grupa u strukturi gela, kao i povećanjem pora u gelu. Pad ravnotežnog stepena bubrenja kod uzoraka sa umreženjem 75/1 i 100/1 i 3 mas.% PVP-a može se objasniti povećanjem fizičkih umreženja usled velike koncentracije linearnog PVP-a, dok kod uzoraka sa većim stepenom hemijskog umreženja, 25/1 i 50/1, doprinos fizičkog umreženja nije izražen. Veliki skok ravnotežnog stepena bubrenja sa smanjenjem umreženja gela primećen je kod uzorka sa 1 mas.% PVP-a u poređenju sa ostalim uzorcima. To se može objasniti pretpostavkom da doprinos prepletaja odnosno fizičkog umreženja nije toliko izražen kada koncentracija linearnog PVP-a iznosi svega 1 mas.%.

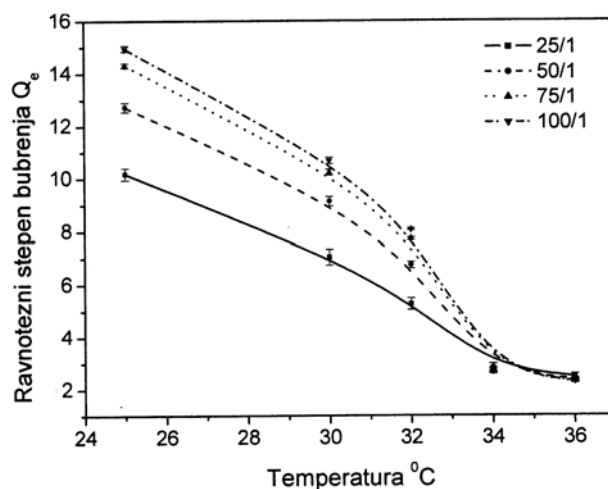
Određivanje donje kritične temperature rastvorljivosti, LCTS, vršeno je merenjem ravnotežnog stepena bubrenja hidrogelova na različitim temperaturama, za seriju semi-IPN sa 3 mas.% PVP-a i utvrđeno je da iznosi oko $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ za sve molske odnose NIPA/MBA (slika 2). Prisustvo unutrašnje polimerne komponente dakle nema efekta (ili vrlo malo) na temperaturu pseudo-faznog prelaza, osim ako nije kovalentno vezana, što predstavlja prednost korišćenja semi-IPN mreža jer prisustvo linearne komponente daje mogućnost kontrolisanja stepena bubrenja hidrogelova, a da se pritom ne utiče na temperaturu pri kojoj dolazi do zapreminskog pseudo-faznog prelaza [16].

Kinetika procesa bubrenja praćena je u prvih 24 h polazeći od uzoraka predhodno sušenih u vakuum sušnici na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantne mase, i određivan je



Slika 1. Ravnotežni stepen bubrenja hidrogelova u zavisnosti od mas.% PVP

Figure 1. Equilibrium degree of swelling of the hydrogels as a function of the wt% of PVP



Slika 2. Ravnotežni stepen bubrenja u zavisnosti od temperatura za semi-IPN sa 3 mas.% PVP

Figure 2. Equilibrium degree of swelling as function of temperature for semi-IPN with 3 wt% of PVP

normalizovani stepena bubrenja, $q_t = (m_t - m_0)/m_0$, u funkciji vremena. Na slici 3a može se videti da najbrže bubri PNIPA hidrogel bez linearnog penetranta, a zatim slede uzorci sa 3, 2, i 1 mas.% PVP. Dakle dodatkom linearnog penetranta proces bubrenja se usporava. Hidrogelovi sa poli(vinilpirolidonom) pokazuju veći ravnotežni stepen bubrenja, ali za isti vremenski interval apsorbuju procentualno manju količinu vode u odnosu na konvencionalne PNIPA gelove. Može se pretpostaviti da prilikom kontrakcije i sušenja uzoraka dolazi do dodatnog preplitanja polimernih lanaca, što je onda razlog za sporije bubrenje semi-IPN mreža u odnosu na PNIPA hidrogelove. Međutim, kada se međusobno porede uzorci semi-IPN mreža može se konstatovati da dolazi do izražaja sinergizam dva efekta, odnosno uticaj stepena umreženosti i prisustva hidrofilnog interpenetranta.

Praćenje kinetike dehidracije na 40 °C pokazalo je da brzina otpuštanja vode zavisi i od odnosa NIPA/MBA i od sadržaja linearnog polimera. Brzina dehidracije raste sa povećanjem mas.% PVP i sa povećanjem stepena umreženja. U poređenju sa PNIPA hidrogelovima bez linearnog penetranta [17], kod kojih sadržaj vode posle prvih 10 minuta iznosi oko 50%, uzorci sa 2 i 3 mas.% PVP i odnosom monomer/umreživač 25/1 i 50/1 izgube u prvih 10 minuta i do 90% vode (slika 3b). Sadržaj vode kod ostalih uzoraka kreće se od 48 do 78% posle prvih 10 minuta.

Ova pojava brzog otpuštanja vode a sporijeg bubrenja hidrogelova na bazi PNIPA koji sadrže još neku komponentu (u našem slučaju linearni polimer) primećena je i kod drugih sistema. Chen i saradnici [18] sintetisali su PNIPA gelove sa površinski aktivnom supstancom n-dodeciliglicerilatakonatom, DGI, i primetili da hibridni PDGI-PNIPA gel sporije bubri,

ali je proces dehidracije znatno brži u odnosu na konvencionalni PNIPA gel.

Koristeći se podacima ravnotežnog stepena bubrenja, pomoću teorije ravnotežnog bubrenja određeni su osnovni parametri mreže hidrogela: molarna masa polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja (M_c), parametar interakcije polimer–rastvarač (X_{12}), zapreminski udeo polimera u nabubrelom gelu (ϕ_2) i efektivna gustina umreženja (n_c).

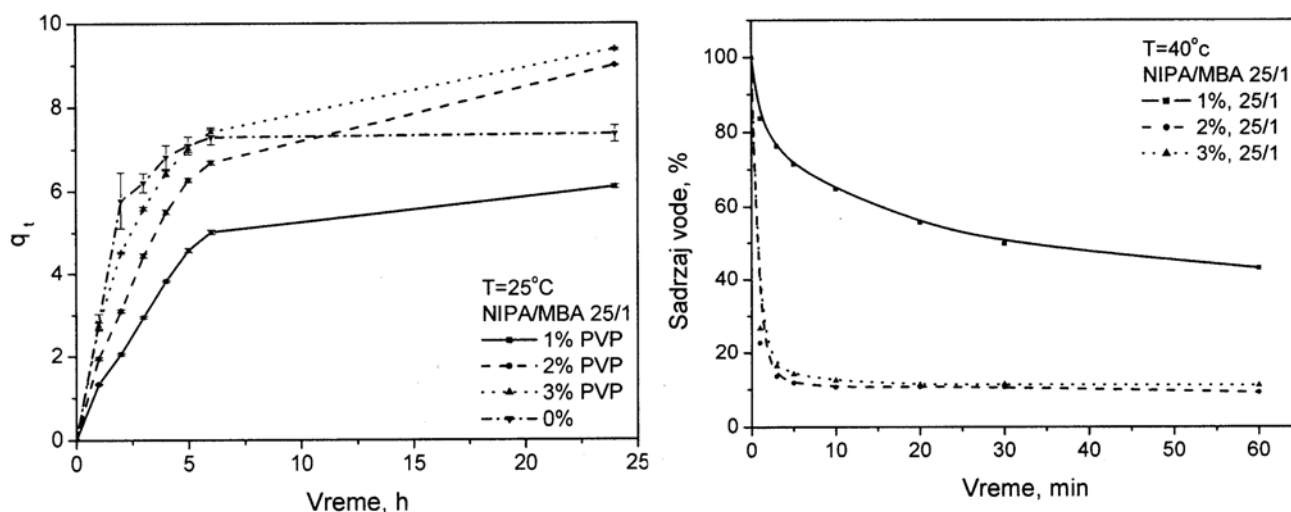
Za izračunavanje molarne mase polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja koristi se Flory–Rehner–ova jednačina [19]:

$$M_c = \left[-\rho_2 V_1 (\phi_2^{1/3} - 2\phi_2/f) \right] / \left[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + X_{12} \phi_2^2 \right]$$

gde je ϕ_2 – zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju, ρ_2 – gustina suvog polimera, V_1 je molarna zapremina vode, odnosno medijuma za bubrenje, a f je funkcionalnost umreživača. Prikaz dobijenih rezultata dat je u tabeli 1.

Molarna masa polimernih lanaca između čvorova mreže, M_c , kreće se od 400 do 1400 g/mol. Najveću molarnu masu polimernih lanaca između dva umreženja ima gel sa 2 mas.% penetranta. Efikasnost umreženja izračunata iz gustine umreženosti, n_c , kreće se u granicama od 0,3 do 1. Efikasnost umreženja značajno opada sa smanjenjem odnosa NIPA/MBA, dok procenat interpenetranta nema velikog uticaja. SEM mikrografija pokazala je da sintetisani gelovi spadaju u grupu makroporoznih i da su pore veličine ~ 100 μm (slika 4). Veličina pora raste sa povećanjem odnosa PNIPA/MBA i sa povećanjem koncentracije linearnog penetranta čime se takođe može objasniti veće bubrenje uzoraka sa 2 i 3 mas.% PVP-a.

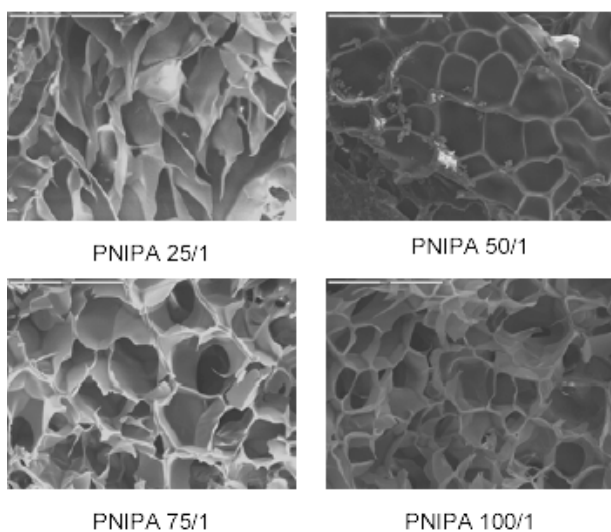
Dinamičko–mehanička analiza hidrogelova u nabubrelom stanju, pri konstantnoj deformaciji na smicanje od 10% i pri promeni frekvencije u intervalu od 0,1 do 100 rad/s, pokazala je da modul sačuvane



Slika 3. Kinetika bubrenja (a) i dehidracije (b) PNIPA i semi-IPN hidrogelova
 Figure 3. Swelling (a) and deswelling (b) kinetics of PNIPA and semi-IPN hydrogels

Tabela 1. Parametri mreže hidrogelova u nabubreloom stanju
Table 1. Network parameters of the hydrogels in the equilibrium swollen state

Uzorak	Ravnotežni stepen bubrenja, Q_e	Modul sačuvane energije, G' , kPa	Zapreminski udeo polimera, Φ_2	X_{12}	M_c , g/mol	Gustina umreženja, $n_c \cdot 10^4$, mol/cm ³	
PNIPA/MBA mas. % PVP							
25/1	0	7,18	17,0	0,143	-0,553	368	27,9
50/1	0	9,50	9,6	0,108	-0,539	618	16,6
75/1	0	11,42	6,6	0,090	-0,532	866	11,8
100/1	0	12,19	4,3	0,084	-0,53	974	10,5
25/1	1	6,71	19,3	0,153	-0,557	324	31,7
50/1	1	9,41	11,6	0,109	-0,539	609	16,9
75/1	1	13,59	4,6	0,075	-0,526	1184	8,69
100/1	1	14,93	3,8	0,068	-0,525	1400	7,35
25/1	2	9,56	11,2	0,107	-0,539	627	16,4
50/1	2	12,21	8,5	0,084	-0,53	977	10,5
75/1	2	15,20	5,4	0,067	-0,52	1444	7,12
100/1	2	16,75	4,6	0,061	-0,521	1716	6,00
25/1	3	10,17	5,3	0,101	-0,536	702	14,6
50/1	3	12,72	5,9	0,080	-0,528	1052	9,78
75/1	3	14,32	4,8	0,071	-0,525	1299	7,92
100/1	3	14,95	4,1	0,068	-0,522	1402	7,34



Slika 4. SEM slike PNIPA gelova sa različitim molskim odnosom NIPA/MBA (uvećanje 250x; bar = 200 μ m)

Figure 4. SEM images of PNIPA gels with different NIPA/MBA molar ratios (magnification 250x; bar = 200 μ m)

energije, G' , raste sa porastom umreženja i da se ne menja mnogo sa promenom frekvencije (na sličan način se ponašaju i uzorci sa različitim mas. % interpenetranta) (tabela 1). Modul sačuvane energije, G' , raste sa smanjenjem koncentracije linearnog interpenetranta. Do odstupanja od ovog pravila dolazi kod serija sa umreženjem 25/1 i 50/1 i to kod uzoraka sa 1 mas. % PVP. Do odstupanja dolazi i kod serija sa umreženjima 75/1 i 100/1 ali vrednosti modula sačuvane energije su veoma slične kod tih serija. Odatle se mo-

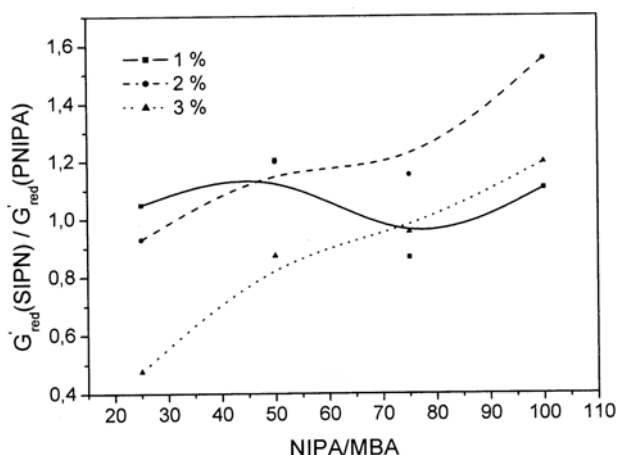
že zaključiti da se sa smanjenjem umreženja gela smanjuje i efekat dodavanja interpenetranta, dok je kod više umreženih gelova optimalna koncentracija PVP-a oko 1 mas. %.

Pošto različiti hidrogelovi različito bubre, poređenje rezultata mehaničkih ispitivanja gelova u nabubreloom stanju, može se doći do pogrešnih zaključaka o stvarnom ojačanju, i zbog toga je potrebno redukovati modul sačuvane energije i zateznu čvrstoću, na suhu masu polimerne mreže. Modul sačuvane energije je redukovano na masu polimerne mreže po jednačini [20]:

$$G'_{\text{red}} = G' (\text{nabubreli}) / \varphi^{1,19}$$

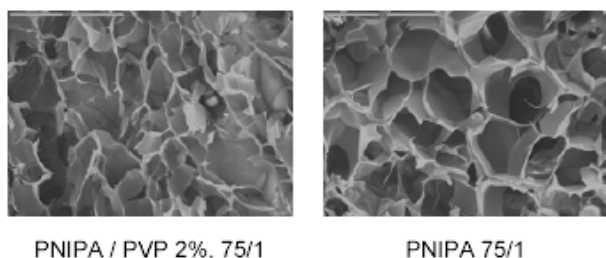
Crtanjem zavisnosti $G'_{\text{red}}(\text{SIPN})/G'_{\text{red}}(\text{PNIPA})$ od odnosa NIPA/MBA može se videti da se najveće ojačanje postiže uvođenjem 2 mas. % PVP-a u polimernu mrežu u kojoj je odnos NIPA/MBA 75/1 i 100/1 (slika 5). Upoređivanjem SEM slika za uzorke sa 2 mas. % PVP i PNIPA bez PVP (slika 6), može se videti da su pore kod prvih sitnije i mreža gušća (kompaktnija) što se može dovesti u vezu sa pokazanim mehaničkim svojstvima. Kod uzoraka sa 3 mas. % PVP-a postiže se ojačanje kod malih umreženja dok kod većih umreženja dolazi do slabljenja.

Ispitivanja mehaničkih svojstava na istezanje pokazuju da sa smanjenjem umreženja zatezna čvrstoća opada, a izduženje raste. Najveći pad zatezne čvrstoće je kod gelova sa 1 i 2 mas. % PVP-a. Pri odnosima NIPA/MBA od 75/1 i 100/1 vrednosti zatezne čvrstoće su slične. Crtanjem grafika zavisnosti zatezne čvrstoće i izduženja od mas. % PVP utvrđeno je da je optimalna vrednost zatezne čvrstoće i izduženja



Slika 5. Zavisnost $G'_{red}(SIPN)/G'_{red}(PNIPA)$ od molskog odnosa NIPA/MBA

Figure 5. Dependence of $G'_{red}(SIPN)/G'_{red}(PNIPA)$ as a function of the NIPA/MBA molar ratio



Slika 6. SEM slike gelova sa 2 mas. % PVP i bez PVP, sa istim molskim odnosom NIPA/MBA 75/1 (uvećanje 250x)

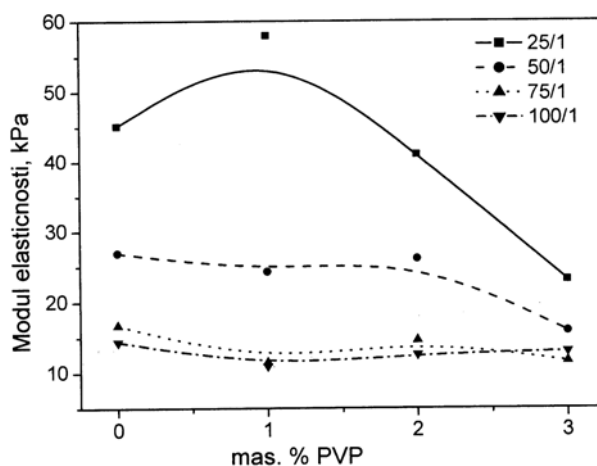
Figure 6. SEM images of gels with 2 wt% PVP and without PVP, with a NIPA/MBA molar ratio of 75/1 (magnification 250x)

kod uzoraka sa koncentracijom PVP-a u intervalu od 1 do 2 mas.%. Moduli elastičnosti hidrogelova opadaju sa smanjenjem umreženja i kretali su se u opsegu od 10 do 50 kPa (slika 7). Optimalna mehanička svojstva pokazale su semi-interpenetrirajuće mreže tj., hidrogelovi sa 2 mas.% PVP-a. Izduženja pri kidanju hidrogelova u ogledima istezanja su bila u opsegu od 22–55% (slika 8), a zatezna čvrstoća se kretala u intervalu od 5–12 kPa.

ZAKLJUČAK

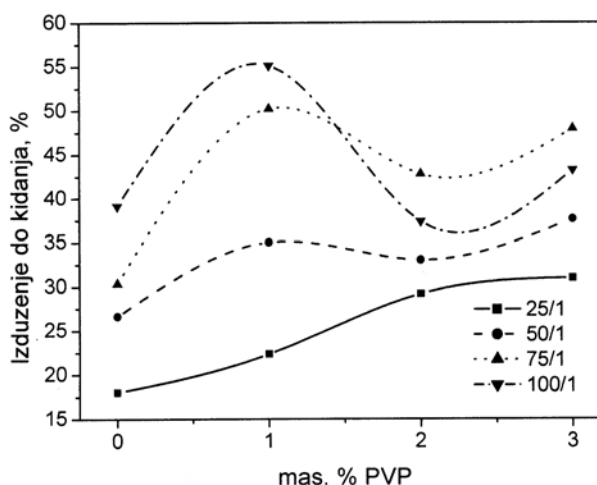
Najveći ravnotežni stepen bubrenja dostigli su uzorci hidrogelova iz serije sa 2 i 3 mas.% PVP-a, sa odnosom NIPA/MBA 75/1 i 100/1, i on je veći za 25–38% u odnosu na PNIPA mreže sa istim odnosom monomer/umreživač. U svim serijama, bez obzira na mas.% PVP-a ravnotežni stepen bubrenja opada sa povećanjem umreženja.

Ispitivanjem kinetike bubrenja hidrogelova ustanovljeno je da se sa dodatkom linearnog penetranta proces bubrenja usporava, dok se dehidratacija odvija znatno brže. Najveći stepen kontrakcije imaju



Slika 7. Modul elastičnosti hidrogelova u zavisnosti od mas.% PVP

Figure 7. The modulus of elasticity as a function of wt% of PVP



Slika 8. Izduženje pri kidanju hidrogelova u zavisnosti od mas.% PVP

Figure 8. Elongation at break as a function of wt% of PVP

uzorci sa 2 i 3% PVP-a sa većim stepenom umreženja, koji u prvih 10 minuta izgube do 90% vode.

Temperatura pseudo-faznog prelaza za seriju semi-IPN sa 3 mas.% PVP, je 34 °C za sve molske odnose NIPA/MBA.

Mehanička svojstva ispitivana su u dinamičkim ogledima, gde je praćeno ponašanje materijala pri smicanju, i u ogledima istezanja, sa uzorcima u nabubrelom stanju. Rezultati su pokazali da najveći modul sačuvane energije, G' , ima čist PNIPA, međutim kada je modul sačuvane energije redukovano na suhu masu polimerne mreže, G'_{red} , kao najveću vrednost je pokazao gel sa 2 mas.% PVP-a.

Parametri mreže su računati po teoriji ravnotežnog bubrenja i gumolike elastičnosti. Molarna masa polimernih lanaca između čvorova mreže, M_c , raste sa porastom odnosa PNIPA/MBA i sa povećanjem masenog udela linearnog interpenetranta. Efikasnost

umreženja, n_c , kreće se u granicama od 0,3 do 1 i značajno opada sa smanjenjem odnosa NIPA/MBA, dok procenat interpenetranta nema velikog uticaja. SEM mikrofografija pokazala je da su gelovi makroporozni (veličina pora ~100 μm).

Pri ispitivanju mehaničkih svojstava hidrogelova u ogledima istežanja uzorci su dostizali izduženja od 22–55%, a zatezna čvrstoća se kretala u intervalu od 5–12 kPa. Moduli elastičnosti opadaju sa smanjenjem umreženja hidrogelova. Optimalna mehanička svojstva pokazali su semi-interpenetrirajuće mreže tj. hidrogelovi sa 2 mas.% PVP-a.

LITERATURA

- [1] Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, J. Macromol Sci., Part C: Polym. Rev. **C44** (1) (2004) 87–112.
- [2] J.-T. Zhang, S.-X. Cheng, R.-X. Zhuo, Colloid Polym. Sci. **281** (2003) 580–583.
- [3] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, Eur. J. Pharm. Biopharm. **50** (2000) 27–46.
- [4] X. Zang R. Zhuo, Eur. Polym. J. **36** (2000) 2301–2303.
- [5] T. Tanaka, Sci. Am. **244** (1981) 124–138.
- [6] T. Okano, Y. Kaneko, S. Nakamura, K. Sakai, T. Aoyagi, A. Kikuchi, Y. Sakurai, Macromolecules **31** (1998) 6099–6105.

SUMMARY

SEMI-INTERPENETRATING NETWORKS BASED ON POLY(N-ISOPROPYL ACRYLAMIDE) AND POLY(N-VINYLPYRROLIDONE)

(Scientific paper)

Dragana Žugić, Pavle Spasojević, Jasna Djonlajić
Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade

Three series of semi-interpenetrating polymer networks based on cross-linked poly(N-isopropylacrylamide), PNIPA, and 1, 2 and 3 wt% of linear poly(N-vinylpyrrolidone), PVP, were synthesized in order to improve the mechanical properties of PNIPA gels. The effect of the incorporation of the linear PVP polymer into the temperature responsive networks on the phase transition temperature, swelling behaviour and mechanical properties was studied. Polymer networks with four different crosslinking densities were prepared with various molar ratios (25/1 to 100/1) of the monomer (N-isopropylacrylamide) to the crosslinker (N,N'-methylenebisacrylamide). The hydrogels were characterized by determination of the equilibrium degree of swelling at 25 °C, the dynamic shear modulus and the effective crosslinking density, as well as the ultimate hydrogel properties, such as the tensile strength and elongation at break. Furthermore, the deswelling kinetics of the hydrogels was also studied by measuring their water retention capacity. The inclusion of the linear hydrophilic PVP in the PNIPA networks increased the equilibrium degree of swelling, the highest values of which were obtained for samples with 2 and 3 wt% of PVP and the NIPA/MBA molar ratio of 75/1 and 100/1. The highest reinforcement effect, evaluated from the ratio of $G'_{\text{red}}(\text{semi-IPN})$ to $G'_{\text{red}}(\text{PNIPA})$, was obtained by incorporation of 2 wt% PVP. The tensile strength of the semi-IPNs reinforced with linear PVP was higher than that of the PNIPA networks. The elongation at break of these semi-IPNs varied between 22 and 55%, which are 22–41% larger than those for single PNIPA networks. The tensile measurements confirmed that the presence of 2 wt% of the linear polymer significantly reinforced the PNIPA network.

- [7] T. Caykara, S. Kiper, G. Demirel, S. Demirci, C. Cakanyildirim, Polym. Int. **56** (2007) 275–282.
- [8] J.-T. Zhang, S.-X. Cheng, R.-X. Zhuo, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **41** (2003) 2390–2392.
- [9] J.-T. Zhang, S.-W. Huang, R.-X. Zhuo, Macromol. Biosci. **4** (2004) 575–578.
- [10] J.R. Quintana, N.E. Valderruten, I. Katime, J. Appl. Polym. Sci. **85** (2002) 2540–2545.
- [11] R.A. Stile, E. Chung, W.R. Burghardt, K.E. Healy, J. Biomater. Sci. Polymer Edition **15** (2004) 865–878.
- [12] E.C. Muniz, G. Geuskens, Macromolecules **34** (2001) 4480–4484.
- [13] J. Ma, Y. Xu, Q. Zhang, L. Zha, B. Liang, Colloid Polym. Sci. **285** (2007) 479–484.
- [14] K. Haraguchi, L. Song, Macromolecules **40** (2007) 5526–5536.
- [15] C.M. Rathjen, C.H. Park, P.R. Goodrich, D.D. Walgenbach, Polym. Gels Networks **3** (1995) 101–115.
- [16] H.G. Schild, Prog. Polym. Sci. **17** (1992) 163–249.
- [17] X. Zhang, R. Zhuo, Macromol. Rapid Commun. **20** (1999) 229–231.
- [18] X. Chen, K. Tsuji, Macromolecules **39** (2006) 8550–8552.
- [19] P.J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys. **11** (1943) 521–526.
- [20] J. Đonlajić, Z. Petrović, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **42** (2004) 3987–3999.

Key words: Semi-interpenetrating networks • Thermosensitive hydrogels • Swelling/deswelling kinetics • Dynamic shear modulus • Tensile strength •

Ključne reči: Semi-interpenetrirajuće mreže • Temperaturno osetljivi hidrogelovi • Kinetika bubrenja/kontrakcije • Dinamički modul smicanja • Zatezna čvrstoća •