НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 84
апрель
2018

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

Органічна хімія

СЛІСЕНКО О.В. Органо-неорганічні гідрогелі: синтез, властивості, перспективи використання 71

ОРЕЛ Л.А., СІНЕЛЬНІКОВ С.І., КОБРІНА Л.В., РАДЧЕНКО О.А., БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В. Вплив β-циклодекстринів в альгінатній матриці на кінетику вивільнення кверцетину 86

БУГЕРА О.І., ЮЩЕНКО Д.А., ПИВОВАРЕНКО В.Г. Флуориметрія агрегатів 4'-диметиламінофлавонолу з аденозин-5'-трифосфатом при зміні іонної сили, pH розчину та концентрації органічного буфера 94

Фізична хімія

ЧИВИРЕВА Н.О., СТОЯНОВА І.В., АНТОНОВИЧ В.П., ЗІНЧЕНКО В.Ф., ЄРЬОМІН О.Г., ПШЕНИЧНИЙ Р.М. Вплив заміщення аніонів флуору аніонами оксигену на електронні спектри дифузного відбиття трифториду диспрозію у ближньому ІЧ-діапазоні . . 101

СМІЛИК В.О., ФОМАНЮК С.С., РУСЕЦЬКИЙ І.А., КОЛБАСОВ Г.Я. Оптичні та фотоелектрохімічні властивості плівок на основі нанотрубок TiO_2 та $BiVO_4$ . . . 109

МАЛЬОВАНИЙ С.М., ГАЛАГУЗ В.А., ПАНОВ Е.В., ГЕНКІНА О.О. Рідкофазний синтез нанокристалів MoO_2 та властивості анодного матеріалу на їх основі 114

ПОНОМАРЕНКО О.М., САМЧУК А.І., ВОЗНЯК Д.К., ВОВК К.В., БЕЛЬСЬКИЙ В.М. Особливості визначення рідкісноземельних елементів методом мас-спектрометрії у флюоритах і гірських породах 118

СМИРНОВА-ЗАМКОВА М.Ю., РЕДЬКО В.П., РУБАН О.К., ДУДНІК О.В. Фізико-хімічні закономірності зміни властивостей нанокристалічного ZTA-порошку складу 70 % мас. Al_2O_3—30 % мас .ZrO_2 (Y_2O_3 ,CeO_2) 123

Содержание

Органическая химия

СЛИСЕНКО О.В. Органо-неорганические гидрогели: синтез, свойства, перспективы применения 71

ОРЕЛ Л.А., СИНЕЛЬНИКОВ С.И., КОБРИНА Л.В., РАДЧЕНКО Е.А., БОЙКО В.В., РЯБОВ С.В. Влияние β-циклодекстринов в альгинатной матрице на кинетику высвобождения кверцетина 86

© Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2018

БУГЕРА О.И., ЮЩЕНКО Д.А., ПИВОВАРЕНКО В.Г. Флуориметрия агрегатов 4'-диметиламинофлавонола с аденозин-5'-трифосфатом при изменении ионной силы, pH раствора и концентрации органического буфера 94

Физическая химия

ЧИВИРЕВА Н.А., СТОЯНОВА И.В., АНТОНОВИЧ В.П., ЗИНЧЕНКО В.Ф., ЕРЕМИН О.Г., ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н. Влияние замещения анионов фтора анионами кислорода на электронные спектры диффузного отражения трифторида диспрозия в ближнем ИК-диапазоне 101

СМИЛЫК В.О., ФОМАНЮК С.С., РУСЕЦКИЙ И.А., КОЛБАСОВ Г.Я. Оптические и фотоэлектрохимические свойства пленок на основе нанотрубок TiO_2 и $BiVO_4$ . . . 109

МАЛЕВАНЫЙ С.М., ГАЛАГУЗ В.А., ПАНОВ Э.В., ГЕНКИНА Е.А. Жидкофазный синтез нанокристаллов MoO_2 и свойства анодного материала на их основе 114

ПОНОМАРЕНКО А.Н., САМЧУК А.И., ВОЗНЯК Д.К., ВОВК Е.В., БЕЛЬСКИЙ В.М. Особенности определения редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии в флюоритах и горных породах 118

СМИРНОВА-ЗАМКОВА М.Ю., РЕДЬКО В.П., РУБАН А.К., ДУДНИК Е.В. Физико-химические закономерности изменения свойств нанокристаллического ZTA-порошка состава 70 % мас. Al_2O_3—30 % мас.ZrO_2 (Y_2O_3,CeO_2) 123

Contents

Organic Chemistry

SLISENKO O.V. Organic/inorganic hydrogels: synthesis, properties and future perspective 71

OREL L.A., SINELNIKOV S.I., KOBRINA L.V., RADCHENKO O.A., BOYKO V.V., RIABOV S.V. β-cyclodextrins influence in alginate matrices on the release kinetics of quercetin . . 86

BUGERA O.I., YUSHCHENKO D.A., PIVOVARENKO V.G. Fluorometric study of 4'-dimethylaminoflavonol aggregates with adenosine-5'-triphosphate at the variation of ionic strength, pH value and organic buffer concentration 94

Physical Chemistry

CHIVIREVA N.A., STOIANOVA I.V., ANTONOVICH V.P., ZINCHENKO V.F., ERIOMIN O.G., PSHENYCHNYI R.M. The effect of substitution of fluoride anions for oxide anions on electronic spectra of diffuse reflectance of dysprosium trifluoride in a near IR range . 101

SMILYK V.O., FOMANYUK S.S., RUSETSKY I.A., KOLBASOV G.Ya. Optical and photoelectrochemical properties of the films based on TiO_2 nanotubes and $BiVO_4$ 109

MALOVANYI S.M., GALAGUZ V.A., PANOV E.V., GENKINA O.O. Liquidphased synthesize of nanocrystallines MoO_2 and properties of the anode materials on its base . . . 114

PONOMARENKO O.M., SAMCHUK A.I., VOZNYAK D.K., VOVK K.V., BELSKYI V.M. Features of the rare-earth elements determination by mass spectrometry in fluorites and rocks 118

SMYRNOVA-ZAMKOVA M.Yu., REDKO V.P., RUBAN O.K., DUDNIK O.V. Physicochemical regularities of the nanocrystalline 70 % wt. Al_2O_3—30 % wt. ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2) ZTA-powder properties changes 123

УДК 544.773.432

О.В.Слісенко*

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ГІДРОГЕЛІ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна
** e-mail: olgaslisenko@ukr.net*

Розглянуто сучасні досягнення в області створення та дослідження властивостей органо-неорганічних гідрогелів з сітчастою структурою органічного та неорганічного компонентів, включаючи основні принципи їх синтезу й аналіз та роз'яснення екстремально високих механічних показників гідрогелів з подвійною сітчастою структурою. Ці гідрогелі є окремим класом у групі гідрогелів зі структурою взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), які за вмісту води близько 80 % мас. демонструють високі механічні характеристики, що у 10—20 разів перевищують аналогічні показники традиційних органічних гідрогелів.

К л ю ч о в і с л о в а: гідрогель, органо-неорганічні композити, взаємопроникні полімерні сітки, гідрогелі з подвійною сітчастою структурою, сорбція, механічні характеристики, термочутливі гідрогелі, pH-чутливі гідрогелі.

ВСТУП. Історія створення і розвитку полімерних гідрогелів налічує вже понад 50 років. У 1960 році вперше синтезовано [1] гідрогелі на основі зшитого 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА), які завдяки своїй біосумісності і високій гідрофільності дотепер залишаються об'єктом досліджень [2]. Величезний вплив на розвиток науки в області гідрогелів на основі природних матеріалів мала робота, що вийшла 1980 року [3]. В ній автори продемонстрували успішне застосування високогідрофільних мікрокапсул альгінату кальцію як контейнерів для інкапсуляції живих клітин. Грунтуючись на сучасних уявленнях в області ліофільних систем, до гідрогелів відносять просторово зшиті, гідрофільні полімери з абсорбційною здатністю до 10 г сорбата на 1 г сорбенту. Найчастіше для поліпшення механічних, термічних, оптичних, електричних властивостей гідрогелів на основі індивідуальних полімерів їх замінюють на аналоги, що складаються з суміші полімерів (композити) або містять нанонаповнювачі (нанокомпозити) [4, 5]. Просторова цілісність гідрогелю в набряклому стані забезпечується наявністю фізичних або хімічних зшивок між макромолекулами (ланцюгами) полімерної матриці. Фізичні зшивки, на відміну від хімічних, виникають у результаті переплетень полімерних ланцюгів або за рахунок слабких фізичних взаємодій. Для отримання фізично і хімічно зшитих гідрогелів існує багато різних макромолекулярних структур, таких як зшиті або заплутані сітки на основі лінійних гомополімерів, лінійних кополімерів, блок-кополімерів або прищеплених кополімерів, комплексів типу полійон-мультивалентний іон, полійон-полійонні комплекси, зв'язані водневими (H-) зв'язками, гідрофільні полімерні сітки, стабілізовані гідрофобними нанорозмірними доменами, а також ВПС або фізичні суміші.

Розміри і форми виробів із синтезованих гідрогелів варіюються в широких межах залежно від їхнього можливого застосування [6]: вироби, одержані формуванням (м'які контактні лінзи); пресовані порошки (пігулки або капсули для перорального прийому); мікрочастинки; покриття на імплантатах, катетерах, таблетках і капсулах; листові матеріали і мембрани (плас-

© О.В.Слісенко , 2018

тирі для трансдермального введення лікарських засобів або для 2D-електрофорезу); інкапсульовані тверді речовини (осмотичні насоси); рідини (що утворюють гелі при нагріванні або охолодженні).

Гідрогелі можуть бути розділені на дві групи за походженням — природним або синтетичним [7]. Природні полімери, що здатні до утворення гідрогелів, включають поліпептиди (білки), такі як колаген і желатин, полісахариди (альгінат, агароза). Ці гідрогелі мають багато переваг, характеризуються низькою токсичністю і високою біосумісністю, оскільки їхня хімічна структура подібна до хімічної структури різних біологічно активних молекул. Гідрогелі на основі синтетичних полімерів традиційно отримують полімеризацією. Останнім часом з'явилися повідомлення про використання методів генної інженерії і біосинтезу для створення унікальних гідрогелевих матеріалів на основі синтетичних реагентів [8, 9]. Зокрема, подібні гідрогелі широко використовуються при розробці систем доставки ліків, оскільки вони можуть не тільки захищати ліки від деструктуючого впливу зовнішніх факторів, але й контролювати процес вивільнення лікарського засобу шляхом зміни структури гелю (відповідь матеріалу на вплив біологічного середовища). Гідрогелі, що мають властивості "сенсорів", можуть відчувати зворотні об'ємні фазові переходи або фазові переходи типу гель–золь за незначних змін умов зовнішнього середовища. Для активації "відгуку" різних гідрогелевих систем застосовували фізичні (температура [10], електричні [11] і магнітні поля [12], світло [13], тиск [14], ультразвук [15]) і хімічні впливи (pH [16], іонна сила [17] або склад розчину [18]). Такі гідрогелі, що зворотно чутливі до впливу зовнішніх факторів, називають ще "розумними" або "smart" гідрогелями [19].

Всі відомі на цей час дані про природу мономерів і полімерів, використаних для синтезу гідрогелів, а також характер зміни властивостей (переважно сорбційних) гідрогелевих матеріалів залежно від типу зовнішнього впливу систематизовано в роботах [20, 21]. Унікальна особливість гідрогелевих матеріалів сорбувати великі обсяги розчинника обумовлює їхнє широке застосування в різних галузях медицини [22–27]; у промисловому виробництві — високотехнологічному синтезі [28], при виготовленні сорбентів для очищення стічних вод [29]; у сільському господарстві — для контрольованого вивільнення добрив та пестицидів [30], у фільтруючих матеріалах [31], каталізаторах [32], оптичних матеріалах [33].

Незважаючи на значні успіхи в розробці і впровадженні smart-гідрогелів у різні сфери нашого життя, дані матеріали, як і їхні аналоги з більш простою структурою, мають певні обмеження в сферах застосування, пов'язані з труднощами регулювання кінетики сорбції / десорбції, що залежить від дифузії води в полімерних сітках в результаті розмірних залежностей [34]. Для збільшення швидкості "відгуку" гелю було запропоновано кілька стратегій, серед яких зменшення розміру виробів з матеріалу гелю, створення гетерогенного гелю або мікропористого гелю з великою площею контактної поверхні між полімером і розчинником [35], а також створення гідрогелів різних геометричних форм [36]. Ще одним напрямком у галузі розробки гідрогелевих матеріалів, яка активно розвивається, є створення органо-неорганічних композитних гідрогелів, що може допомогти вирішити проблему регулювання кінетики сорбції / десорбції. Таким чином, грунтуючись на характеристиках і природі компонентів, можна запропонувати наступну класифікацію гідрогелів.

Органічні**:** гідрогелі на основі гомополімерів [37]; кополімерів [38]; мультиполімерні гідрогелі зі структурою ВПС [39]. Органо-неорганічні**:** наповнені полімерні нанокомпозитні гідрогелі, що утворюються при введенні за певних умов нанорозмірних мінералів [40, 41], полімерних наночастинок [42] і карбонових нанотрубок [43] у полімер або мономер з його наступною полімеризацією; зі структурою (напів-)ВПС [44, 45]; з подвійною сітчастою структурою (ПСС) [46, 47].

Проаналізовано величезний обсяг літератури та узагальнено наукові дані в оглядах, які містять питання синтезу, дослідження та можливого практичного застосування матеріалів на основі гідрогелів [48–50]. У даній роботі основну увагу приділено синтезу і властивостям гі-

бридних органо-неорганічних гідрогелів зі структурою ВПС або напів-ВПС, а також ПСС. Такий вибір пояснюється стрімким розвитком напрямку створення гідрогелів з екстремально високими механічними характеристиками і широкими можливостями їхнього біомедичного застосування. Для порівняння, більшість гідрогелів гомополімерного типу не можна віднести до еластичних матеріалів. Так, гідрогель на основі альгінату натрію руйнується вже при деформації, що не перевищує 20 %, тоді як композитні гідрогелі на основі синтетичних полімерів здатні до 10–20-кратної деформації. Наведені значення характерні для зразків, що характеризуються високою однорідністю і можуть значно знижуватися за наявності в структурі гідрогелю навіть мінімальних дефектів (тріщин, зубців, зачіпок). Порівняння значень енергії руйнування для поширених типів матеріалів показало, що для більшості гідрогелів дана величина становить 10 Дж/м^2, для хрящів — 1000, для натуральної гуми — 10000, для гідрогедів зі структурою ВПС або ПСС — 100–1000 Дж/м^2 [51].

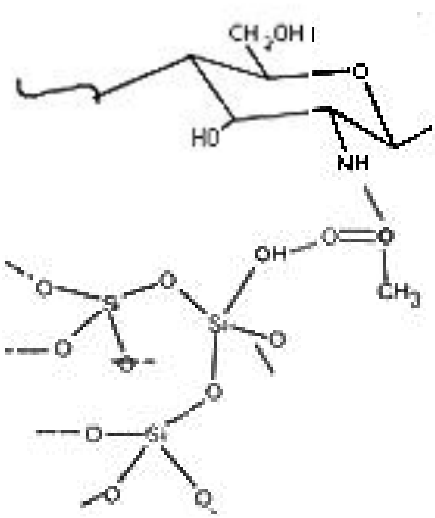
Гідрофільні органо-неорганічні композити зі структурою напів-ВПС і ВПС. В якості компонентів для синтезу гідрогелів на основі ВПС і напів-ВПС традиційно використовують різні комбінації нейтральних і іоногенних полімерів. Такі композити характеризуються високою сорбційною ємністю по відношенню до води, яка перевищує 3000 %, що обумовлено утворенням так званих полімерних комплексів у результаті водневого об'єднання сітчастих структур кожної полімерної складової композитної системи [52]. Крім того, відзначено істотний вплив ступеня зшивки, температури і pH середовища на процеси сорбції гідрогелевими системами зі структурою ВПС.

Термочутливі органо-неорганічні гідрогелі зі структурою напів-ВПС на основі полівінілкапролактама (ПВКЛ) з поліпшеними механічними властивостями отримані введенням неорганічної зшитої фази (кремнезему) в органічну матрицю ПВКЛ [53]. Підвищення міцності таких систем пояснюється наявністю фізичних зачіпок і взаємодій (Н-зв'язки) між функціональними групами ПВКЛ і поверхнею наночастинок кремнезему. Ступінь набухання отриманих гібридних гідрогелів варіюється від 560 до 3000 %. Також експериментально встановлено, що термочутливість одержаних гідрогелів не залежить від вмісту неорганічної фази, однак наявність наночастинок кремнезему в структурі гідрогелю веде до значного зниження швидкості відгуку матеріалу на зміну температури навколишнього середовища.

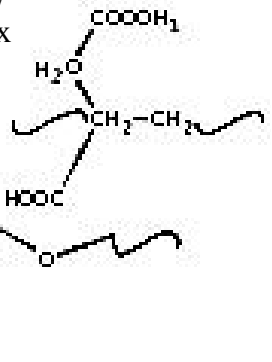
Іонні органосилоксанові сітки, що містять четвертинні амонієві солі як вузли зшивки, отримані взаємодією оліго(N,N-диметиламіноетилметакрилату) (ОДМАЕМ) з низькомолекулярним силоксаном з хлоралкільними групами (наприклад, 1,3-біс-(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, 1,3-біс-(хлорпропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан або α,ω-біс-(хлорметил)-олігодиметилсилоксан) [54]. Синтез здійснювали з використанням реакції Меншуткіна шляхом взаємодії третинних аміногруп бічних ланцюгів ОДМАЕМ з хлоралкільними функціональними групами силоксанів. Таким чином було синтезовано гібридні системи з силоксановим компонентом як гідрофобною складовою і органічним компонентом, що містить іонні або здатні до іонізації функціональні групи, в ролі гідрофільної частини системи. Ступінь набухання зразків вивчали залежно від pH і природи протиіону. Проведені дослідження показали, що на ступінь набухання головним чином впливає ступінь зшивки і щільність розподілу заряду по ланцюгу (питома щільність іоногенних груп), причому дані фактори впливають протилежно на гібридні гідрогелі з іономерним компонентом. Так, для найбільш гідрофобного зразка на основі ОДМАЕМ і 1,3-біс-(хлорпропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксану за мольного співвідношення –Cl / =N– = 2:1, ступінь набухання у воді при pH 5.5 склала 178 %, а при pH 2 становила 166 %. Зворотна ситуація спостерігається для самого гідрофільного гідрогелю на основі ОДМАЕМ і 1,3-біс-(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксану за мольного співвідношення –Cl / =N– = 2:1. Ступінь набухання для даного гідрогелю становить 9190 % при pH 5.5 і 12220 % при pH 2.

Значне покращення міцності гелів (у 700 разів) спостерігається при утворенні ВПС у процесі формування сітчастого поліакриламіду (ПААМ) у просторово зшитій структурі полі-

(2-акриламід-2-метилпропансульфонової) кислоти (ПАМПС) [55]. Підвищення сорбційної здатності композитних гідрогелів можна досягти за допомогою утворення так званих інтерполімерних комплексів (ІПК), що формуються при взаємодії хімічно і структурно комплементарних макромолекул полімерів. ІПК можуть бути стабілізовані системою диполь-дипольних (іон-дипольних) взаємодій (у тому числі Н-зв'язків) або системою іонних зв'язків, у результаті чого утворюються поліїонні або поліелектролітні комплекси (ПЕК). До інтерполімерних комплексів відносять комплекси полікарбонових (поліакрилової (ПАК) або поліметакрилової (ПМАК) кислот з неіоногенними водорозчинними полімерами (поліетиленгліколем (ПЕГ), полі-N-вінілпіролідоном (ПВП), полівініловим спиртом (ПВС), ПААМ та іншими полімерами), стабілізація яких відбувається за рахунок системи Н-зв'язків. Новаторською в цьому напрямку є робота [56], в якій був виявлений взаємозв'язок ступеня набухання від pH для систем ПЕГ/ПМАК і ПЕГ/ПАК. Показана гарна проникність ПМАК мемран стосовно гемоглобіну і альбуміну при введенні ПЕГ як співкомпоненту.



Органо-неорганічні гідрофільні композити, отримані на основі ІПК, описані в літературі, проте їхня частка незрівнянно менша, ніж кількість досліджень, присвячених гідрогелям на основі ІПК, отриманих при використанні виключно органічних складових. Так, у роботі [57] описано синтез нових полімерних трикомпонентних органо-неорганічних гібридних композитів на основі кремнезему (2.6–33.4 % мас.) і поліелектролітного комплексу хітозан / полі(монометилітаконат) (ПММІ). Неорганічна сітка була сформована золь–гель методом з тетраетоксисилану (ТЕОС). Для всіх отриманих зразків відзначено відсутність помітного фазового поділу, що свідчить про досить активні взаємодії між компонентами системи. Нижче наведена схема взаємодій у системі SiO_2/хітозан/ПММІ у гібридних гідрогелях [57]:



Дослідження кінетики сорбції композитами показало, що при pH 4 рівноважний стан набухання досягається за короткий проміжок часу, а при pH 9 зразки з високим вмістом ПММІ демонструють чітку тимчасову залежність процесу дифузії адсорбату в об'єм полімерної матриці.

Відзначається, що рівноважний стан процесу адсорбції композитами при pH 4 для зразків з високим вмістом хітозану досягається за 4 год, а сорбція має двоступеневий характер. На кривих сорбції спостерігається наявність двох плато. Появу першого плато пояснюють швидким протонуванням аміногруп хітозану з подальшою взаємодією NH_4^+-груп з карбоксильними групами ПММІ і утворенням комплексу специфічної структури, здатного утримувати і транспортувати велику кількість розчинника, що прискорює досягнення рівноваги. Подібну поведінку виявлено і для інших хітозанвмісних композитних гідрогелів [58].

Нові органо-неорганічні гідрогелі зі структурою ВПС були отримані зшивкою оксиду графену (ГО) димеркаптометилетиленгліколем (ДМЕ), зшитого в матриці ПВС (рис. 1) [59]. Матеріали характеризуються високими механічними властивостями і адгезійною здатністю до різних типів клітин. Подібна взаємопроникна структура і висока енергія Н-зв'язків забезпечують високий ступінь структурування гідрогелів, що не спостерігається для гідрогелів, наповнених незшитим ГО.

Межі міцності і відносної деформації при стисканні зразків з вмістом ДМЕ–ГО в межах

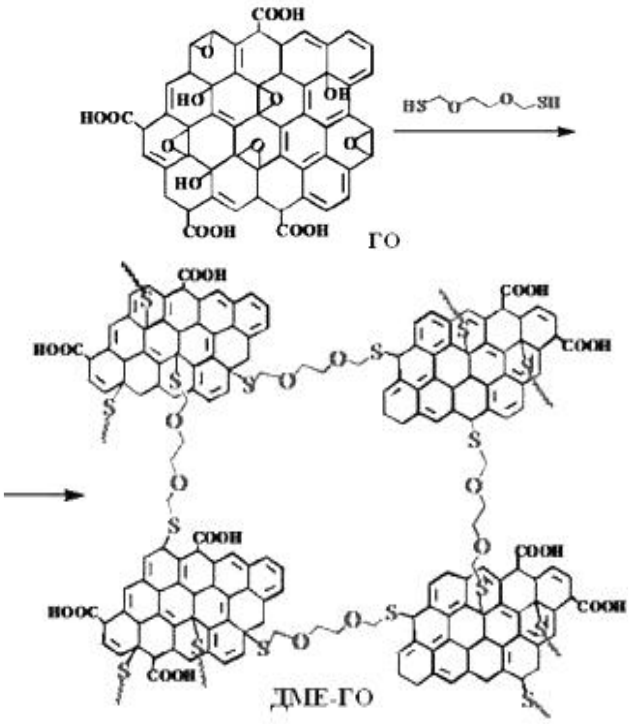


Рис. 1. Процес формування сітки ДМЕ–ГО [59].

0.5–3 % мас. визначали після 1–4 циклів охолодження-нагрівання гідрогелів. Для зразка ДМЕ–ГО (1 %) / ПВС модуль пружності при стисканні становить 60 ± 5.6 кПа, міцність — 17.1 ± 1.4 МПа, тоді як для гідрогелю на основі чистого ПВС аналогічні показники дорівнюють 42.3 ± 2.7 кПа і 12.8 ± 0.1 МПа відповідно. Гідрогелі ДМЕ–ГО / ПВС також демонструють гарну біосумісність, що робить дані матеріали перспективними для біологічного застосування.

В останні десятиріччя увагу дослідників привертають гідрогелі на основі функціоналізованих органосиланів, які дозволяють надати кінцевому продукту низку специфічних корисних властивостей і розширити галузі їхнього застосування. Так, зменшення проникності гідрогелей зі структурою ВПС на основі поліфункціонального полісилоксану та полі(2-метакрилоїлоксиетилфосфорилхоліну) по відношенню до O_2 можна досягти, варіюючи хімічний склад композитного матеріалу [60]. На думку авторів, даний ефект пов'язаний зі зміною транспортних характеристик гібридної сітки гідрогелю, оскільки дифузія молекул O_2 відбувається переважно через сітчасту структуру полісилоксану.

Залежно від вибору вихідних складових можна отримати і гідрогелі більш унікальної структури. Зокрема, синтез гібридних органо-неорганічних гелів зі структурою напів-ВПС можна здійснити реакцією гідросилилювання з використанням платинового каталізатора та реагентів: 1,3,5,7-тетраметилциклотетрасилоксану (ТМ- ЦТС), 1,5-гексадієну (ГД), 1,9-декадієну і полістиролу (рис. 2) [61].

Гібридні неоргано-органічні ВПС на основі 3-[трис(триметилсилокси)силіл]пропилметакрилату (ТРІС) і N,N-диметилакриламіду, що отримані послідовною полімеризацією суміші ТРІС : ДМА = 50:50 % об. і містять бензопорфірин паладію — індикатор O_2, запропоновано використовувати в якості біосенсорів кисню і глюкози [62]. Кінетика дифузії O_2, розрахована за рівнянням Стерна–Вольмера, яке дозволяє визначити кінетику фотофізичних міжмолекулярних процесів (тривалість люмінесценції), показала 3-кратне зростання проникності кисню через отримані ВПС порівняно з гідрогелем на основі полі(2-гідроксиетилметакрилату) (ПГЕМА), який нині використовується з цією метою. Введення в систему глюкозоксидази приводить до поя-

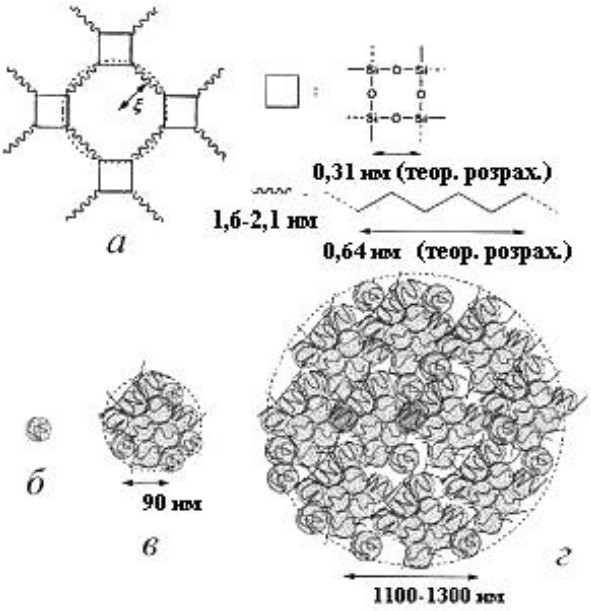


Рис. 2. Модель структури гідрогелю з фрагментами ТМЦТС/ГД (*а*), ланцюгами ПС (*б*), фрагментами ВПС (*в*) і кластером (*г*) [61].

ви оптичного відгуку при наявності глюкози, що дозволяє використовувати гелі як багатофункціональні біосенсори.

У роботі [63] розглянуто можливість одержання міцних термочутливих гідрогелів з ультрашвидким відгуком на зовнішній вплив. Особливість їхнього синтезу полягає в формуванні другої полісилоксанової сітки в синтезованому композитному гелі полі(N-ізопропіламід) (ПІАМ) / лапоніт шляхом гідролітичної поліконденсації тетраметоксисилану (ТМОС), як це показано на рис. 3. Результати свідчать про існування пря-

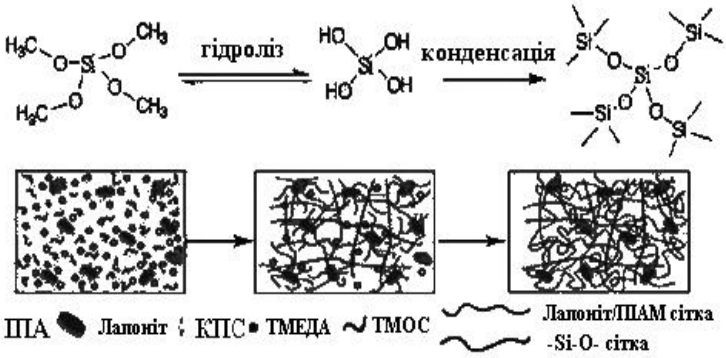


Рис. 3. Схема формування структури гібридних гідрогелів на основі ПІАМ/лапоніт/ТМОС (ІПА — ізопропіламід, КПС — калію персульфат, ТМЕДА — тетраметилетилендіамін) [63].

мої залежності механічних, сорбційних властивостей і гідрофільності від вмісту ТМОС у системі за незмінної термочутливості композиту. З підвищенням вмісту ТМОС формується більш міцний скелет силоксанової сітки, що підвищує механічні характеристики (міцність / модуль еластичності при розтязі і стисканні) композитного гелю внаслідок рівномірного розподілу механічного навантаження в неорганічній –Si–O- сітці. Зменшення ступеня набухання при зростанні вмісту ТМОС викликано конкуренцією процесів, які відбуваються при дифузії сорбату під впливом високої гідрофільності органічної фази, підвищення щільності гібридної сітки і збільшення її гідрофобності. Цікавою властивістю, завдяки якій дані системи можуть знайти широке застосування в медицині як замінники тканин, є збереження форми і розмірів матеріалу в результаті десорбції.

Розробка стабільних і біосумісних матеріалів з високим показником заломлення для виготовлення штучних імплантатів рогівки — один із пріоритетних напрямків у галузі дослідження органо-неорганічних гідрогелів. Так, зокрема, було отримано гідрогелі зі структурою ВПС, що містять наночастинки ZnS розміром 3 нм, ковалентно зв'язані з полімерною матрицею [64]. Органічна частина є композитом на основі ПГЕМА і ПАК. Синтезовані ПГЕМА / ПАК / ZnS ВПС мають високу прозорість з показником заломлення 1.65 і 1.49 у сухому і гідратованому станах відповідно. Вміст води в гідрогелі нанокомпозиту в рівноважному стані досягає 60 %, що досить близько до аналогічних показників для рогової оболонки ока.

Гідрогелі з подвійною сітчастою структурою ("double-network" hydrogels). Серед розмаїття ліофільних систем зі структурою ВПС особливий інтерес викликають гідрогелі з подвійною сітчастою структурою (ПСС), які демонструють екстремально високі значення міцності і ударної в'язкості [46]. Для отримання гідрогелів з високими характеристиками міцності використовують ряд стратегій — підвищення ступеня зшивки, введення армуючих волокон або наповнювачів, застосування кополімеризації тощо. Однак найчастіше перед дослідниками стоїть завдання комплексного поліпшення характеристик — гідрофільності, оптичної прозорості, газової проникності тощо. Рішення даної проблеми було знайдено завдяки створенню принципово нового класу матеріалів — гідрогелів з подвійною сітчастою структурою ("double-network" hydrogels).

Гідрогелі з ПСС вперше синтезовано в 2003 році і виділено в окремий клас гідрогелевих матеріалів завдяки гарним механічними показникам, які гідрогелі набувають за помірної кількості поглиненого сорбату (60–90 % по масі) [65]. Механічні характеристики таких гідрогелів відповідають аналогічним показникам для біологічних тканин (штучних хрящів). Матеріали на їхній основі мають високу зносостійкість, яка в 10–17 разів перевищує аналогічний показник для гомополімерного гідрогелю, а також високу міцність при вигині. Завдяки

перерахованим вище властивостям і високій біосумісності гідрогелі даного типу широко застосовуються як біоматеріали в медицині і біотехнології [66].

Зазвичай для синтезу гідрогелів з ПСС [65, 67–69] використовують послідовний метод, що полягає у формуванні першої сітки шляхом радикальної полімеризації мономера з добавкою зшиваючого агента в концентрованому водному розчині (до 80 % мас.). Для синтезу першої густозшитої і жорсткої сітки часто використовують іоногенні мономери. Отриманий густозшитий полімер набухає у розчині другого мономера в присутності невеликої кількості зшиваючого агента (II стадія полімеризації). Таким чином отримують гідрогелі з ПСС, в яких вміст другої сітки з меншою щільністю зшивання зазвичай не перевищує 10 % мас.

Міцність гелів з ПСС пояснюють за допомогою простої моделі [70]. При навантаженні до 0.3 МПа в першій сітці формуються тріщини, які разом з фрагментами другої сітки утворюють зону пошкоджень, яка проходить через весь матеріал. Енергія, розсіяна з зони пошкоджень в об'єм композиту, збільшує міцність другої сітки приблизно в 40 разів. Відзначено, що за високої молекулярної маси другого компонента він може бути незшитим, а ймовірності його зшивання сприяє можливість утворення радикалів, що з'являються в результаті накладення руйнівного навантаження на щільно зшиту першу сітку.

Гідрогелі з ПСС складаються з двох типів компонентів, які протилежні за своєю природою. Перший компонент (основа гідрогелю) — густозшитий поліелектроліт, другий (мінорний) — нейтральний полімер з малим ступенем зшивання. За відповідних умов такі гелі демонструють модуль еластичності в межах 0.1–1 МПа, модуль пружності — 20–60 МПа, напругу руйнування (при стисканні) — 1000–2000 % і енергію руйнування 100–1000 Дж/м^2.

Високі значення межі міцності на розрив для гідрогелів можуть бути пояснені появою перетяжки при розтягненні зразків [65, 71, 72]. Як видно з рис. 4, на кривій напруга–деформація при появі перетяжки виникає область (плато), в якій матеріал зразка втрачає чутливість

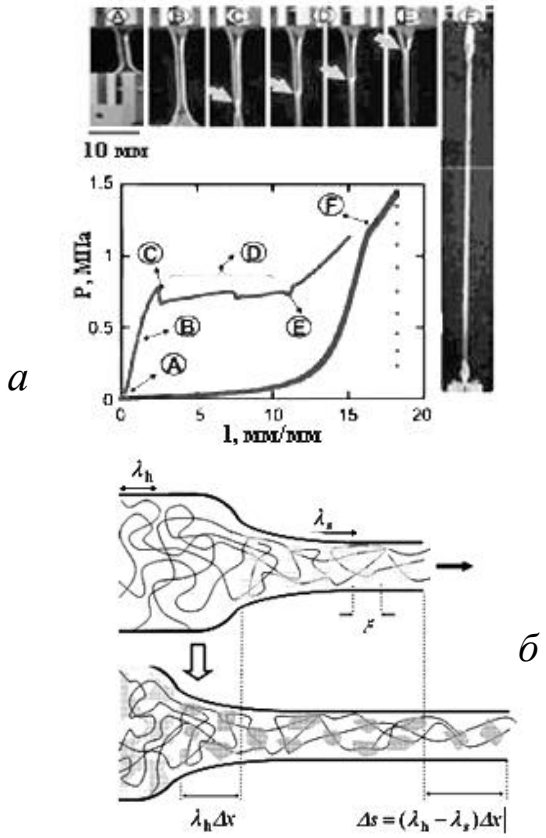


Рис. 4. Криві деформації (міцність P / подовження l) ПАМПС/ПААМ гідрогелів з ПСС, віднесені до фотографій процесу утворення перетяжки [72] (*а*); схема утворення перетяжки з моделлю перетворення сітки в області деформації [71] (*б*).

до швидкості деформації. При утворенні перетяжок матеріал гелю стає дуже м'яким, а модуль пружності — в 10 разів меншим. На прикладі гідрогелю ПАМПС / ПААМ експериментально доведено, що перша сітка ПАМПС при розтягненні розбивається на невеликі ділянки (кластери) навіть за прикладеного мінімального навантаження. Ці кластери відіграють роль вузла фізичної зшивки з гнучкими ланцюгами рідкозшитого ПААМ. При фрагментації матеріалу гідрогелю в результаті деформації відбувається розсіювання енергії, що на графіку проявляється у вигляді гістерезису другої кривої навантаження. Появу перетяжки на зразку можна розглядати як накопичення енергії руйнування першої сітки. У витягнутій області гелі стають дуже м'якими через фрагментацію жорсткої сітки ПАМПС

на кластери і розтягненні гнучких ланцюгів ПААМ, що дозволяє розсіювати енергію, тим самим надаючи гелю в'язкотекучого стану.

Процес зменшення в'язкості гелю в області перетяжки в результаті його деформації з точки зору реології і фізики полімерів має таке пояснення. По-перше, кластери ПАМПС як вузли зшивки хімічно не зв'язані з ПААМ, тому "молекулярна маса" між вузлами зшивки регулюється ковзанням ланцюгів при деформації матеріалу. Більш того, кластери ПАМПС можуть бути знову розділені. Якщо окремі кластери в деформованому зразку піддаються більшому навантаженню за інші, то нерівність напруги може бути перерозподілена шляхом повторного поділу на кластери. Завдяки таким ефектам остаточна структура сітки має менше механічних дефектів і покращені механічні характеристики. Так, гель ПАМПС / ПААМ з ПСС має високі механічні властивості: міцність при розриві й енергія руйнування при вигині становлять 8 МПа і 4000 Дж/м^2 відповідно. Для порівняння, аналогічні значення для ПААМ гідрогелю дорівнюють ~0.1 МПа і ~10 Дж/м^2, що набагато нижче, ніж для гідрогелів з ПСС [65, 73].

Незважаючи на ряд переваг гідрогелі з ПСС мають і свої недоліки. Зокрема, для традиційних (органічних) гідрогелів з ПСС при накладанні навантаження відбувається руйнування ковалентних зв'язків, що є незворотним процесом і веде до поступового зниження механічних показників гідрогелів. Для вирішення даної проблеми було запропоновано за першу основну сітку брати просторово зшитий полімер з можливістю зворотного утворення / руйнування сітчастої структури (зшивання за рахунок Н- або іонних зв'язків), а за другу — хімічно зшитий полімер. Наприклад, у гідрогеля на основі альгінату натрію сітка формується за рахунок іонних і Н-зв'язків і ковалентно зшитого ПААМ [74]. Показано, що за вмісту води близько 90 % мас. дані гідрогелі здатні до деформації, яка в 20 разів перевищує початкову довжину зразка, а енергія руйнування досягає 9000 Дж/м^2. Міцність гелів автори пояснюють синергізмом процесів розриву місткових зшивок (ковалентних зв'язків) і гістерезису, що виникає при розтягненні фрагментів з іонними зшивками. Завдяки тому, що ковалентно зв'язана сітка полімеру здатна до збереження пам'яті форми початкового стану, зняття навантаження веде до повернення зразка у початковий стан. Деформація розтягу руйнує іонні та Н-зв'язки, які знову утворюються при знятті зовнішнього навантаження. Сукупність зазначених характеристик гідрогелів з ПСС дозволяє використовувати їх як моделі для дослідження механізму деформації і розсіювання енергії.

Останнім часом значну увагу приділяють кремнезем-посиленим гідрогелям. Гідрогелі ПААМ / альгінат натрію (АН) з вмістом кремнезему від 0 до 9.92 % мас. синтезовані та досліджені в роботі [75]. Введення неорганічної складової дозволило підвищити значення напруги при розриві в 3 рази і модуля Юнга в 7 разів (вміст кремнезему 8.68 %) порівняно з аналогічними властивостями індивідуальної ВПС ПААМ/АН (8:1). Значне збільшення в'язкості гідрогелю пояснюють, головним чином, спільною дією слабкої взаємодії кремній–полімер і рівномірним розподілом гнучких ланцюгів полімерів. Кремнезем і кремнезем-полімерні взаємодії здатні розсіювати енергію руйнування для захисту іонних і ковалентних зв'язків. Підхід передбачає простий новий спосіб полегшення практичного застосування і крупнотонажного виробництва міцних "double network" гідрогелів.

Органо-неорганічні гідрогелі, що містять іони, характеризуються високими сорбційними показниками (12000–15000 %), що розширює можливість їхнього застосування як гігієнічних товарів, систем контрольованої доставки лікарських препаратів, у промислових системах очищення і знесолення води. До характеристик органо-неорганічних гідрогелів, що впливають на величину сорбційної ємності, можна віднести співвідношення гідрофільної / гідрофобної складових, лінійний розмір гідрофобних фрагментів сітки, наявність у полімерних сегментах іонних або здатних до іонізації груп [76]. Також помітний вплив чинять характеристики зовнішнього середовища: хімічний склад сорбату, діелектрична постійна розчинника та інші параметри [77, 78].

У роботі [79] ліофільні органо-неорганічні ПААМ / SiO_2 композити одержували сумі-

щенням процесів вільно-радикальної полімеризації ААМ і каталітичної конденсації кремнезему (SiO_2). Методами ДСК та ІЧ-спектроскопії підтверджені особливості формування сітчастої структури гібридних систем, а також зменшення кількості водневих зв'язків у ПААМ зі зростанням вмісту SiO_2 за рахунок утворення змішаної органо-неорганічної фази. Результатом структурування гібридних композитів на молекулярному і нанорівні та міжкомпонентної взаємодії за допомогою водневих зв'язків є покращена гідрофільність гібридних зразків. Ступінь водопоглинання одержаних гідрогелей залежить від складу і досягає 2700 %.

ВИСНОВКИ. У даній роботі представлено сучасні досягнення в області синтезу, дослідження сорбційних та фізико-механічних характеристик органічних і органо-неорганічних гідрогелів зі структурою напів-ВПС, ВПС, а також гідрогелів з ПСС, що мають цілий спектр унікальних характеристик. Проаналізована література демонструє значний прогрес у розробці надміцних гідрогелів, фізико-механічні показники яких можуть досягати наступних значень: межі міцності при розриві 8 МПа і більше, міцності при вигині — 4000 Дж/м^2, а деформація може досягати 2000 %. Поліпшення цих властивостей дозволяє значно розширити діапазон застосування гідрофільних матеріалів. Введенням неорганічної складової в гідрогелі вирішується проблема регулювання кінетики сорбції / десорбції, що є критичною характеристикою при використанні матеріалів як замінників біологічних тканин.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИДРОГЕЛИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

О.В.Слисенко*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина
** e-mail: olgaslisenko@ukr.net*

Рассмотрены современные достижения в области создания и исследования свойств органо-неорганических гидрогелей сетчатой структуры органического и неорганического компонентов, включая основные принципы их синтеза и изучения феномена экстремально высоких механических показателей гидрогелей с двойной сетчатой структурой. Такие гидрогели выделены отдельной группой в классе гидрогелей со структурой взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), которые, при содержании воды около 80 % мас., демонстрируют высокие механические характеристики, в 10—20 раз превышают аналогичные показатели традиционных органических гидрогелей.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гидрогель, органо-неорганические композиты, взаимопроникающие полимерные сетки, гидрогели с двойной сетчатой структурой, сорбция, механические характеристики, термочуствительные гидрогели, pH-чуствительные гидрогели.

ORGANIC/INORGANIC HYDROGELS: SYNTHESIS, PROPERTIES AND FUTURE PERSPECTIVE

O.V. Slisenko*

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shausse, 02160, Kyiv, Ukraine
** e-mail: olgaslisenko@ukr.net*

In this review recent literature (2008—2016) are surveyed on the synthesis and properties of organic/inorganic polymer hydrogels, including the main principle of DN gels structure, their preparation methods, mechanical behavior and toughening mechanism is overviewed. This field has been studied worldwide as one of the nanotechnologies, and is now of current interest for both organic and inorganic chemistry. Double-network hydrogels (DN gels) are special class of interpenetrating polymer network (IPN) hydrogels which show extremely high mechanical strength and fracture toughness by an internal fracture mechanism at a moderate (~80 % wt.) water content. For example, DN gels at suitable conditions exhibit elastic modulus of 0.1—1 MPa, compression fracture stress of 20—60 MPa, tensile strain of 1.00—2.00 % and fracture energy of 100—1.00 J/m^2. Presented values are 10—20 times higher than that of other conventional hydrogels. The possibilities and applications of organic–inorganic polymer hybrid materials are also described in this review.

Polymer hydrogels attract great attention as perspective and innovative soft materials with excellent water sorption ability and variety of application in biological and medicinal areas, like drug delivery systems, multipurpose biomaterials, bio-tissues and contact lenses. Generally, hydrogels produced from individual polymers (cross-linked homopolymers) are mechanically too soft and brittle. To overcome these shortcomings the composite and hybrid network hydrogels were recently developed.

K e y w o r d s: hydrogels, organic-inorganic composites, interpenetrating polymer network, double network structure, sorption, mechanical features, thermally sensitive hydrogels, pH-responsive hydrogels.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Wichterle O., Lim D.* Hydrophilic gels in biologic use // Nature. -1960. -**185**. -P. 117–118.
2. *Harris J.M., Zalipsky S*. Poly(ethylene glycol) chemistry and biological applications // ACS Symposium, American Chemical Society, Washington, 1997.
3. *Lim F., Sun A.M.* Microencapsulated islets as bioartificial pancreas // Science. -1980. -**210**. -P. 908–910.
4. *Sheeney-Haj-Ichia L., Sharabi G., Willner I.* Control of the electronic properties of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) and Au-nano-particle/poly(N-isopropylacrylamide) composite hydrogels upon phase transition // Adv. Func. Mater. -2002. -**12**, № 1. -P. 27–32.
5. *Zhao X., Ding X., Deng Z et al*. Thermoswitchable electronic properties of a gold nanoparticle/hydrogel composite // Macromol. Rapid. Commun. -2005. -**26**. -P. 1784–1787.
6. *Hoffman A.S*. Hydrogels for biomedical applications // Adv. Drug. Del. Rev. -2002. -**54**. -P. 3–12.
7. *Lee K.Y, Mooney D.J*. Hydrogels for tissue engineering // Chem. Rev. -2001. -**101**. -P. 1869–1880.
8. *Petka W.A., Harden J.L., McGrath K.P. et al.* Reversible hydrogels from self-assembling artificial proteins // Science. -1998. -**281**. -P. 389–392.
9. *Wang C., Stewart R.J., Kopecek J*. Hybrid hydrogels assembled from synthetic polymers and coiled-coil protein domains // Nature. -1999. -**397**. -P. 417–420.
10. *Liang L., Feng X., Peurrung L. et al.* Temperature-sensitive membranes prepared by UV photopolymerization of *N*-isopropylacrylamide on a surface of porous hydrophilic polypropylene membranes // J. Membr. Sci. -1999. -**162**. -P. 235–246.
11. *Tanaka T., Nishio I., Sun S.-T. et al*. Collapse of gels in an electric field // Science -1982. -**218**. -P. 467–469.
12. *Narayana Reddy N., Murali Mohan Y., Varaprasad K. et al*. Magnetic and electric responsive hydrogel–magnetic nanocomposites for drug-delivery application // J. Appl. Polym. Sci. -2011. -**122**, № 2. -P. 1364–1375.
13. *Schiphorst J., Coleman S., Stumpel J.E. et al.* Molecular design of light-responsive hydrogels, for in situ generation of fast and reversible valves for microfluidic applications // Chem. Mater. -2015. -**27**, № 17. -P. 5925–5931.
14. *Lin G., Chang S., Hao H. et al.* Osmotic swelling pressure response of smart hydrogels suitable for chronically-implantable glucose sensors // Sens. Actuat. B Chem. -2010. -**144**, № 1. -P. 332–336.
15. *Soppimath K.S., Aminabhavi T.M., Dave A.M. et al*. Stimulus-responsive "smart" hydrogels as novel drug delivery systems // Drug Dev. Ind. Pharm. -2002. -**28**, № 8. -P. 957–974.
16. *Gupta P., Vermani K., Gard S.* Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery // Drug Discov. Today. -2002. -**7**. -P. 569–579.
17. *Li H., Lai F.* Multiphysics modeling of responsive characteristics of ionic-strength-sensitive hydrogel // Bionmed. Microdevices. -2010. -**12**, № 3. -P. 419–434.
18. *Briscoe B., Luckham P., Zhu S.* On the effects of water solvency towards non–ionic polymers // Proc. Math. Phys. Eng. Sci. -1999. -**455**. -P. 737–756.
19. *Hoffman A.S*. Applications of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics // J. Control. Release -1987. -**6**. -P. 297–305.
20. *Ebara M., Kotsuchibashi Y., Narain R. et al.* Smart biomaterials // National Institute for Materials Science, Japan. -2014.
21. *Ahmed E.M*. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications // J. Adv. Res. -2015. -**6**. -P. 105–121.
22. *Haraguchi K*. Nanocomposite gels: new advanced functional soft materials // Macromol. Symp. -2007. -**256**. -P. 120–130.
23. *Liu Y., Zhu M., Liu X. et al*. High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics // Polymer. -2006. -**47**, № 1. -P. 1–5.
24. *Kokabi M., Sirousazar M., Muhammad Hassan Z.* PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing // Eur. Polym. J. -2007. -**43**, № 3. -P. 773–781.
25. *Haraguchi K., Li H.J.* Control of the coil-to-globule transition and ultrahigh mechanical properties of PNIPA in nanocomposite hydrogels // Angew. Chem. -2005. -**117**. -P. 6658–6662.
26. *Yoshida R., Sakai K., Okano T. et al*. Modulating the phase transition temperature and thermosensitivity in *N*-isopropylacrylamide copolymer gels // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. -1995. -**6**. -P. 585–598.
27. *Ravi N., Aliyar H.A., Hamilton P.D*. Hydrogel nanocomposite as a synthetic intra-ocular lens capable of accommodation // Macromol. Symp. -2005. -**227**. -P. 191–202.
28. *Murthy P.S.K., Murali Mohan Y., Varaprasad K. et al*. First successful design of semi-IPN hydrogel silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application // J. Coll. Interface. Sci. -2008. -**318**, № 2. -P. 217–224.
29. *Jeon Y.S., Lei J., Kim J.-H*. Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels // J. Indust. Eng. Chem. -2008. -**14**, № 6. -P. 726–731.
30. *Sun Y., Ma Y., Fang G. et al*. Controlled pesticide release from porous composite hydrogels based on

lignine and polyacrylic acid // BioResources. -2016. -**11**, № 1. -P. 2361–2371.

31. *Haraguchi K., Matsuda K*. Spontaneous formation of characteristic layered morphologies in porous nanocomposites prepared from nanocomposite hydrogels // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 931–934.
32. *Patwadkar M.V., Gopinath C.S., Badiger M.V.* An efficient Ag-nanoparticle embedded semi-IPN hydrogel for catalytic applications // RSC Adv. -2015. -**5**. -P. 7567–7574.
33. *Haraguchi K., Takada T.* Characteristic sliding frictional behavior on the surface of nanocomposite hydrogels consisting of organic-inorganic network structure // Macromol. Chem. Phys. -2005. -**206**. -P. 1530–1540.
34. *Zhang X.-Z.* Reflexive polymers and hydrogels // Macromol. Chem. Phys. -2005. -**206**. -P. 1691.
35. *Wu X.S., Hoffman A.S., Yager P.* Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels // J. Polym. Sci., Pt A: Polym Chem. -1992. -**30**. -P. 2121–2129.
36. *Chen G., Hoffman A.S*. Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH // Nature. -1995. -**373**. -P. 49–52.
37. *Takashi L., Hatsumi T., Makoto M. et al.* Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology // J. Appl. Polym. Sci. -2007. -**104**, № 2. -P. 842–850.
38. *Yang L., Chu J.S., Fix J.A.* Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation // Int. J. Pharm. -2002. -**235**. -P. 1–15.
39. *Maolin Z., Jun L., Min Y. et al*. The swelling behaviour of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers // Radiat. Phys. Chem. -2000. -**58**. -P. 397–400.
40. *Fei X., Lin J., Wang J. et al*. Synthesis and mechanical strength of a novel double network nanocomposite hydrogel with core–shell structure // Polym. for Adv. Technol. -2011. -**18**, № 5. -P. 1131–1136.
41. *Stefanescu A., Stefanescu C., Daly W.H. et al.* Hybrid polymer–clay nanocomposites: a mechanical study on gels and multilayered films // Polymer. -2008. -**49**. -P. 3785–3794.
42. *Zhang J.T., Huang S.W., Xue Y.N. et al.* Poly(*N*-isopropylacrylamide) nanoparticle-incorporated PNIPAAm hydrogels with fast shrinking kinetics // Macromol. Rapid Commun. -2005. -**26**. -P. 1346–1350.
43. *Tong X., Zheng J.G., Lu Y.C. et al.* Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) hybrid hydrogels // Mater. Lett. -2007. -**61**. -P. 1704–1706.
44. *Sun D., Zhou J.* Effect of water content on microstructures and oxygen permeation in PSiMA–IPN–PMPC hydrogel: a molecular simulation study // Chem. Eng. Sci. -2012. -**78**. -P. 236–245.
45. *Dinu M.V., Cazacu M., Dragan E.S.* Mechanical, thermal and surface properties of polyacrylamide/dextran semi-interpenetrating network hydrogels tuned by the synthesis temperature // Cent. Eur. J. Chem. -2013. -**11**, № 2. -P. 248–258.
46. *Gong J.P.* Why are double network hydrogels so tough? // Soft Matter. -2010. -**6**. -P. 2583–2590.
47. *Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H. et al.* Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**. -P. 11559–11562.
48. *Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E.* Theoretical description of hydrogel swelling: A review // Iran. Polym.J. -2010. -**19**, № 5. -P. 2010, 375–398.
49. *Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J. et al*. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review // Polym. Comp. -2011. -P. 277–289.
50. *Peak C.W., Wilker J.J., Schmidt G.* A review on tough and sticky hydrogels // Coll. Polym. Sci. -2013. -**291**. -P. 2031–2047.
51. *Sun J.-Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K. et al*. Highly stretchable and tough hydrogels // Nature. -2012. -**489**. -P. 133–136.
52. *Ilmain F., Tanaka T., Kokufuta E.* Volume transition in a gel driven by hydrogen bonding // Nature. -1991. -**349**. -P. 400–401.
53. *Loos W., Verbrugghe S., Goethals E.J. et al.* Thermo-responsive organic/inorganic hybrid hydrogels based on poly(*N*-vinylcaprolactam) // Macromol. Chem. Phys. -2003. -**204**, № 1. -P. 98–103.
54. *Dragan E.S., Cazacu M., Nistor A.* Ionic organic-/inorganic materials. III. Stimuli responsive hybrid hydrogels based on oligo(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylate) and chloroalkyl-functionalized siloxanes // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -2009. -**47**. -P. 6801–6813.
55. *Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T. et al.* Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength // Adv. Mater. -2003. -**15**, № 14. -P. 1155–1158.
56. *Osada Y., Takeuchi Y.* Water and protein permeation through polymeric membrane having mechanochemically expanding and contracting pores. Function of chemical valve // J. Polym. Sci. Pt C: Polym. Lett. -1981. -**19**, № 6. -P. 303–308.
57. *Martinez Y., Retuert J., Yazdani-Pedram M. et al*. Hybrid ternary organic–inorganic films based on interpolymer complexes and silica // Polymer. -2004. -**45**, № 10. -P. 3257–3265.
58. *Yazdani-Pedram M, Quijada R*. Hydrogels based on modified chitosan, 1 Synthesis and swelling behavior of poly(acrylic acid) grafted chitosan // J.

Macrom. Chem. Phys. -2000. -**201**. -P. 923–930.

59. *Du G., Nie L., Gao G. et al*. Tough and biocompatible hydrogels based on in situ interpenetrating networks of dithiol-connected graphene oxide and poly(vinyl alcohol) // ACS Appl. Mater. Interf. -2015. -**7**, № 5. -P. 3003–3008.
60. *Sun D., Zhou J*. Effect of water content on microstructures and oxygen permeation in PSiMA–IPN–PMPC hydrogel: a molecular simulation study // Chem. Eng. Sci. -2012. -**78**. -P. 236–245.
61. *Naga N., Uchiyama Y., Takahashi Y. et al*. Synthesis and structure of organic-inorganic hybrid semi-interpenetrating polymer network gels // Int. J. Chem. -2016. -**8**, № 1. -P. 165–177.
62. *Unruh R., McShane M.* Hybrid inorganic-organic interpenetrating network hydrogels as optical biosensors // Biomed. Eng. Conf. (SBEC), 32nd Southern , 11–13 March 2016. -P. 66.
63. *Chen Y., Xu W., Zeng G*. The preparation and characteristic of robust inorganic/organic IPN nanocomposite hydrogels with fast response rate // J. Mater Sci. -2014. -**49**. -P. 7360–7370.
64. *Zhang Q., Fang Z., Cao Y. et al*. High refractive index inorganic-organic interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel nanocomposite toward Artificial Cornea implants // ACS Macro Lett. -2012. -**1**. -P. 876–881.
65. *Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T. et al*. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength // Adv. Mater. -2003. -**15**, № 14. -P. 1155–1158.
66. *Nonoyama T., Gong J.P.* Double-network hydrogel and its potential biomedical application: A review // J. Eng. in Medicine. -2015. -**229**, № 12. -P. 853–863.
67. *Tanaka Y., Gong J.P., Osada Y.* Novel hydrogels with excellent mechanical performance // Prog. Polym. Sci. -2005. -**30**. -P. 1–9.
68. *Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H. et al*. Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**. -P. 11559–11562.
69. *Tsukeshiba H., Huang M., Na Y.H. et al*. Effect of polymer entanglement on the toughening of double network hydrogels // Ibid. -2005. -**109**. -P. 16304–16309.
70. *Brown H.R.* A Model of the fracture of double network gels // Macromolecules. -2007. -**40**. -P. 3815–3818.
71. *Na Y.H., Tanaka Y., Kawauchi Y. et al*. Necking phenomenon of double-network gels // Ibid. -2006. -**39**. -P. 4641–4645.
72. *Na Y.H.* Double network hydrogels with extremely high toughness and their applications // Korea-Australia Rheol. J. -2013. -**25**, № 4. –P. 185–196.
73. *Haque M.A., Kurokawa T., Gong J.P*. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials // Polymer. -2012. -**53**. -P. 1805–1822.
74. *Sun J.-Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K. et al.* Hybrid DN highly stretchable and tough hydrogels // Nature. -2012. -**489**. -P. 133–136.
75. *Xu X., Lu S., Gao C. et al.* One-pot facile synthesis of silica reinforced double network hydrogels based on triple interactions // Chem. Eng. J. -2014. -**240**. -P. 331–337.
76. *Sauvet G., Fortuniak W., Kazmierski K. et al.* Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -2003. -**41**. -P. 2939–2948.
77. *Philippova O.E., Pieper T.G., Sitnikova N.L. et al.* Conformational transitions in polyelectrolyte networks in binary solvents: microheterogeneities in the collapsed state // Macromolecules. -1995. -**28**. -P. 3925–3929.
78. *Kawaguchi D., Satoh M.* Conformational transitions in polyelectrolyte networks in binary solvents: microheterogeneities in the collapsed state // Ibid. -1999. -**2**. -P. 7828–7835.
79. *Slisenko O.V., Bei I.M., Budzinska V.L., Levchenko V.V., Mamunya Ye.P.* Sorption / diffusion behavior of nanostructured polyacrylamide/siloxane hydrogels // Proc.the 3rd CEEPN workshop on polymer science, 23–26 September 2015, Iasi, Romania. -P. 204–206.

REFERENCES

1. Wichterle O., Lim D. Hydrophilic gels in biologic use. *Nature*. 1960. **185**: 117.
2. Harris J.M., Zalipsky S. Poly(ethylene glycol) chemistry and biological applications. ACS Symposium. (Washington, 1997). P. 1.
3. Lim F., Sun A.M. Microencapsulated islets as bioartificial pancreas. *Science*. 1980. **210**: 908.
4. Sheeney-Haj-Ichia L., Sharabi G., Willner I. Control of the electronic properties of thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) and Au-nano-particle/poly(N-isopropylacrylamide) composite hydrogels upon phase transition. *Adv. Func. Mater*. 2002. **12** (1): 27.
5. Zhao X., Ding X., Deng Z., Zheng Z., Peng Y., Long X. Thermoswitchable electronic properties of a gold nanoparticle/hydrogel composite. *Macromol. Rapid. Commun*. 2005. **26**: 1784.
6. Hoffman A.S. Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug. Del. Rev*. 2002. **54**: 3.
7. Lee K.Y., Mooney D.J. Hydrogels for tissue engineering. *Chem. Rev*. 2001. **101**: 1869.
8. Petka W.A., Harden J.L., McGrath K.P., Wirtz D., Tirrell D.A. Reversible hydrogels from self-assembling artificial proteins. *Science*. 1998. **281**: 389.

9. Wang C., Stewart R.J., Kopecek J. Hybrid hydrogels assembled from synthetic polymers and coiled-coil protein domains. *Nature.* 1999. **397**: 417.
10. Liang L., Feng X., Peurrung L., Viswanathan V. Temperature-sensitive membranes prepared by UV photopolymerization of N-isopropylacrylamide on a surface of porous hydrophilic polypropylene membranes. *J. Membr. Sci.* 1999. **162**: 235.
11. Tanaka T., Nishio I., Sun S.-T., Ueno-Nishio S. Collapse of gels in an electric field. *Science.* 1982. **218**: 467.
12. Narayana Reddy N., Murali Mohan Y., Varaprasad K., Ravindra S., Joy P.A., Mohana Raju K. Magnetic and electric responsive hydrogel–magnetic nanocomposites for drug-delivery application. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. **122** (2): 1364.
13. Schiphorst J., Coleman S., Stumpel J.E., Azouz A.B., Diamond D., Schenning A.P.H.J. Molecular design of light-responsive hydrogels, for in situ generation of fast and reversible valves for microfluidic applications. *Chem. Mater*. 2015. **27** (17): 5925.
14. Lin G., Chang S., Hao H., Tathireddy P., Orthner M., Magda J., Solzbachera F. Osmotic swelling pressure response of smart hydrogels suitable for chronically-implantable glucose sensors. *Sens. Actuat. B Chem.* 2010. **144** (1): 332.
15. Soppimath K.S., Aminabhavi T.M., Dave A.M., Kumbar S.G., Rudzinski W.E. Stimulus-responsive "smart" hydrogels as novel drug delivery systems. *Drug Dev. Ind. Pharm*. 2002. **28** (8): 957.
16. Gupta P., Vermani K., Garg S. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discov. Today*. 2002. **7** (10): 569.
17. Li H., Lai F. Multiphysics modeling of responsive characteristics of ionic-strength-sensitive hydrogel. *Biomed. Microdevices*. 2010. **12** (3): 419.
18. Briscoe B.; Luckham P.; Zhu S. On the effects of water solvency towards non–ionic polymers. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* 1999. **455**: 737.
19. Hoffman A.S. Applications of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics. *J. Control. Release*. 1987. **6**: 297.
20. Ebara M., Kotsuchibashi Y., Narain R., Idota N., Kim Y.-J., Hoffman J.M., Uto K., Aoyagi T. Smart biomaterials. *National Inst. for Materials Sci., Japan*. 2014.
21. Ahmed E.M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications. *J. Adv. Res.* 2015. **6**: 105.
22. Haraguchi K. Nanocomposite gels: new advanced functional soft materials. *Macromol. Symp.* 2007. **256**: 120.
23. Liu Y., Zhu M., Liu X., Zhang W., Sun B., Chen Y., Adler H.J.P. High clay content nanocomposite hydrogels with surprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics. *Polymer.* 2006. **47** (1): 1.
24. Kokabi M., Sirousazar M., Muhammad Hassan Z. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. *Eur. Polym. J.* 2007. **43** (3): 773.
25. Haraguchi K., Li H.J. Control of the coil-to-globule transition and ultrahigh mechanical properties of PNIPA in nanocomposite hydrogels. *Angew. Chem*. 2005. **117**: 6658.
26. Yoshida R., Sakai K., Okano T., Sakurai Y. Modulating the phase transition temperature and thermosensitivity in N-isopropylacrylamide copolymer gels. *J. Biomater. Sci.* 1995. **6**: 585.
27. Ravi N., Aliyar H.A., Hamilton P.D. Hydrogel nanocomposite as a synthetic intra-ocular lens capable of accommodation. *Macromol. Symp*. 2005. **227**: 191.
28. Murthy P.S.K., Murali Mohan Y., Varaprasad K., Sreedhar B., Mohana Raju K. First successful design of semi-IPN hydrogel–silver nanocomposites: A facile approach for antibacterial application. *J. Coll. Interface. Sci*. 2008. **318** (2): 217.
29. Jeon Y.S., Lei J., Kim J.-H. Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels. *J. Indust. Eng. Chem.* 2008. **14** (6): 726.
30. Sun Y., Ma Y., Fang G., Ren S., Fu Y. Controlled pesticide release from porous composite hydrogels based on lignine and polyacrylic acid. *BioResources*. 2016. **11** (1): 2361.
31. Haraguchi K., Matsuda K. Spontaneous formation of characteristic layered morphologies in porous nanocomposites prepared from nanocomposite hydrogels. *Chem. Mater.* 2005. **17**: 931.
32. Patwadkar M.V., Gopinath C.S., Badiger M.V. An efficient Ag-nanoparticle embedded semi-IPN hydrogel for catalytic applications. *RSC Adv*. 2015. **5**: 7567.
33. Haraguchi K., Takada T. Characteristic sliding frictional behavior on the surface of nanocomposite hydrogels consisting of organic-inorganic network structure. *Macromol. Chem. Phys.* 2005. **206**: 1530.
34. Zhang X.-Z. Reflexive polymers and hydrogels. *Macromol.Chem.Phys*. 2005. **206**: 1691.
35. Wu X.S., Hoffman A.S., Yager P. Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* 1992. **30**: 2121.
36. Chen G., Hoffman A.S. Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH. *Nature*. 1995. **373**: 49.
37. Takashi L., Hatsumi T., Makoto M., Takashi I., Takehiko G., Shuji S. Synthesis of porous poly(*N*-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. **104** (2): 842.
38. Yang L., Chu J.S., Fix J.A. Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation. *Int. J. Pharm*. 2002. **235**: 1.

39. Maolin Z., Jun L., Min Y., Hongfei H. The swelling behaviour of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers. *Radiat. Phys. Chem*. 2000. **58**: 397.
40. Fei X., Lin J., Wang J., Lin J., Shi X., Xu S. Synthesis and mechanical strength of a novel double network nanocomposite hydrogel with core–shell structure. *Polym. for Adv. Technol.* 2011. **18** (5): 1131.
41. Stefanescu A., Stefanescu C., Daly W.H., Schmidt G., Negulescu L.I. Hybrid polymer–clay nanocomposites: a mechanical study on gels and multilayered films. *Polymer.* 2008. **49**: 3785.
42. Zhang J.T., Huang S.W., Xue Y.N., Zhuo R.X. Poly-(*N*-isopropylacrylamide) nanoparticle-incorporated PNIPAAm hydrogels with fast shrinking kinetics. *Macromol. Rapid Commun.* 2005. **26**: 1346.
43. Tong X., Zheng J.G., Lu Y.C., Zhang Z.F., Cheng H.M. Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) hybrid hydrogels. *Mater. Lett*. 2007. **61**: 1704.
44. Sun D., Zhou J. Effect of water content on microstructures and oxygen permeation in PSiMA–IPN–PMPC hydrogel: a molecular simulation study. *Chem. Eng. Sci*. 2012. **78**: 236.
45. Dinu M.V., Cazacu M., Dragan E.S. Mechanical, thermal and surface properties of polyacrylamide/dextran semi-interpenetrating network hydrogels tuned by the synthesis temperature. *Cent. Eur. J. Chem.* 2013. **11** (2): 248.
46. Gong J.P. Why are double network hydrogels so tough? *Soft Matter*. 2010. **6**: 2583.
47. Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H., Kurokawa T., Gong J.P., Osada Y. Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels. *J.Phys.Chem. B*. 2005. **109**: 11559.
48. Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. *Iran. Polym.J.* 2010. **19** (5): 375.
49. Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr M.J., Doroudiani S. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review. *Polym. Comp*. 2011. 277.
50. Peak C.W., Wilker J.J., Schmidt G. A review on tough and sticky hydrogels. *Coll. Polym. Sci.* 2013. **291**: 2031.
51. Sun J.-Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K., Chaudhuri O., Oh K.H., Mooney D.J., Vlassak J.J., Suo Z. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature.* 2012. **489**: 133.
52. Ilmain F., Tanaka T., Kokufuta E. Volume transition in a gel driven by hydrogen bonding. *Nature.* 1991. **349**: 400.
53. Loos W., Verbrugghe S., Goethals E.J., Du Prez F.E., Bakeeva I.V., Zubov V.P. Thermo-responsive organic/inorganic hybrid hydrogels based on poly-(*N*-vinylcaprolactam). *Macromol. Chem. Phys.* 2003. **204** (1): 98.
54. Dragan E.S., Cazacu M., Nistor A. Ionic organic/inorganic materials. III. Stimuli responsive hybrid hydrogels based on oligo(N,N-dimethylaminoethylmethacrylate) and chloroalkyl-functionalized siloxanes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2009. **47**: 6801.
55. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater*. 2003. **15** (14): 1155.
56. Osada Y, Takeuchi Y. Water and protein permeation through polymeric membrane having mechanochemically expanding and contracting pores. Function of chemical valve. *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* 1981. **19** (6): 303.
57. Martinez Y., Retuert J., Yazdani-Pedram M., Colfen H. Hybrid ternary organic–inorganic films based on interpolymer complexes and silica. *Polymer*. 2004. **45** (10): 3257.
58. Yazdani-Pedram M, Quijada R. Hydrogels based on modified chitosan, 1 Synthesis and swelling behavior of poly(acrylic acid) grafted chitosan. *J. Macrom. Chem. Phys.* 2000. **201**: 923.
59. Du G., Nie L., Gao G., Sun Y., Hou R., Zhang H., Chen T., Fu J. Tough and biocompatible hydrogels based on in situ interpenetrating networks of dithiol-connected graphene oxide and poly(vinyl alcohol). *ACS Appl. Mater. Interf.* 2015. **7** (5): 3003.
60. Sun D., Zhou J. Effect of water content on microstructures and oxygen permeation in PSiMA–IPN–PMPC hydrogel: a molecular simulation study. *Chem. Eng. Sci.* 2012. **78**: 236.
61. Naga N., Uchiyama Y., Takahashi Y., Furukawa H. Synthesis and structure of organic-inorganic hybrid semi-interpenetrating polymer network gels. *Int. J. Chem*. 2016. **8** (1): 165.
62. Unruh R., McShane M. Hybrid inorganic-organic interpenetrating network hydrogels as optical biosensors. In: Biomed. Eng. Conf. (SBEC). (Shreveport, USA, 2016). -P. 66.
63. Chen Y., Xu W., Zeng G. The preparation and characteristic of robust inorganic/organic IPN nanocomposite hydrogels with fast response rate. *J. Mater Sci*. 2014. **49**: 7360.
64. Zhang Q., Fang Z., Cao Y., Du H., Wu H., Beuerman R., Chan-Park M.B., Duan H., Xu R. High refractive index inorganic-organic interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel nanocomposite toward Artificial Cornea implants. *ACS Macro Lett*. 2012. **1**: 876.
65. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater*. 2003. **15** (14): 1155.
66. Nonoyama T., Gong J.P. Double-network hydrogel

and its potential biomedical application: A review. *J. Eng. in Medicine*. 2015. **229** (12): 853.

67. Tanaka Y., Gong J.P., Osada Y. Novel hydrogels with excellent mechanical performance. *Prog. Polym. Sci.* 2005. **30**: 1.
68. Tanaka Y., Kuwabara R., Na Y.H., Kurokawa T., Gong J.P., Osada Y. Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels. *J. Phys. Chem. B.* 2005. **109**: 11559.
69. Tsukeshiba H., Huang M., Na Y.H., Kurokawa T., Kuwabara R., Tanaka Y., Furukawa H., Osada Y., Gong J. Effect of polymer entanglement on the toughening of double network hydrogels. *J. Phys. Chem. B.* 2005. **109**: 16304.
70. Brown H.R. A Model of the fracture of double network gels. *Macromolecules.* 2007. **40**: 3815.
71. Na Y.H., Tanaka Y., Kawauchi Y., Furukawa H., Sumiyoshi T., Gong J.P., Osada Y. Necking phenomenon of double-network gels. *Macromolecules.* 2006. **39**: 4641.
72. Na Y.H. Double network hydrogels with extremely high toughness and their applications. *Korea-Australia Rheol. J.* 2013. **25** (4): 185.
73. Haque M.A., Kurokawa T., Gong J.P. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials. *Polymer.* 2012. **53**: 1805.
74. Sun J.-Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K., Chaudhuri O., Oh K.H., Mooney D.J., Vlassak J.J., Suo Z. Hybrid DN highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*. 2012. **489**: 133.
75. Xu X., Lu S., Gao C., Wang X., Bai X., Gao N., Liu M. One-pot facile synthesis of silica reinforced double network hydrogels based on triple interactions. *Chem.Eng.J.* 2014. **240**: 331.
76. Sauvet G., Fortuniak W., Kazmierski K., Chojnowski J. Amphiphilic block and statistical siloxane copolymers with antimicrobial activity. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2003. **41**: 2939.
77. Philippova O.E., Pieper T.G., Sitnikova N.L., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Kilian H.G. Conformational transitions in polyelectrolyte networks in binary solvents: microheterogeneities in the collapsed state. *Macromolecules*. 1995. **28**: 3925.
78. Kawaguchi D., Satoh M. Conformational transitions in polyelectrolyte networks in binary solvents: microheterogeneities in the collapsed state. *Macromolecules*. 1999. **2**: 7828.
79. Slisenko O.V., Bei I.M., Budzinska V.L., Levchenko V.V., Mamunya Ye.P. Sorption / diffusion behavior of nanostructured polyacrylamide/siloxane hydrogels. In: The 3rd CEEPN workshop on polymer science. (Iasi, Romania, 2015). 204.

Надійшла 18.10.2017