

УДК 655.3

Дорош А. К., Білько Н. М., Білько Д. І.

Національний Університет «Києво-Могилянська Академія», вул. Сковороди, 2, м. Київ,
04070; Україна

E-mail: dorosh_tpm@ukr.net

Пружно-в'язкісні властивості гелеподібного 2-пропенаміда акрилової кислоти.

Методами релаксаційної реометрії визначені реологічні властивості гелеподібного матеріалу, мономером якого є зшитий та модифікований 2-пропенамід акрилової кислоти. Визначені величини його пружного модуля і модуля втрат та комплексної в'язкості у залежності від: деформуючої напруги і її частоти; відносної деформації; температури в інтервалі (20-100)°C та відмічені закономірності цих залежностей. Встановлено, що: 1) залежності модуля пружності (G'); модуля втрат (G'') та комплексної в'язкості від: відносної деформації; напруги; температури; частоти свідчать, що у лінійній шкалі вони змінюються за нелінійними залежностями, а при переході до логарифмічної шкали містять платоподібні ділянки; 2) аналітичні залежності вищеперерахованих параметрів від напруги, частоти деформації і температури складні і встановити їх важко; 3) в інтервалі (20-80)°C та відносних деформацій (10-100)% гідрогель має практично незмінне значення модуля (G') в десятки разів більшого за модуль (G''), що і визначає унікальність його реологічних та біофізичних властивостей; в інтервалі (85-100)°C спостерігається збільшення по нелінійній залежності модулів (G') та (G''), що обумовлено частковим висиханням речовини, поступовим плавленням її і підвищенням здатності до хрупкого руйнування; при (85-100)°C гідрогель до регенерації і повторного використання непридатний; 4) в області (20-80)°C гідрогель за показниками модуля пружності і тангенса кута втрат близький до абсолютно пружного тіла; 5) при досягненні частоти деформуючої напруги більше 15.8 Гц і відносної деформації $\geq 100\%$ гель хрупко деформується; при цьому модуль його пружності стрибкоподібно спадає а модуль втрат стрімко зростає з ростом частоти деформуючої напруги. 6) залежності пружно-в'язкісних характеристик взірців відмитого і невідмитого в фізіологічному розчині геля в інтервалі температур (20-80)°C мало відрізняються між собою і свідчать про те, що рівноважна структура гідрогеля 2-пропенаміда акрилової кислоти відноситься до типової коллоїдно-дисперсної структури драглистих речовин.

Постановка проблеми. Вивчення реологічних пружно-в'язкісних властивостей хімічно та температурно високостійких матеріалів, які знаходять широке застосування у практичній медицині та лабораторній практиці і мають, внаслідок недостатньої вивченості їх пружно-в'язко-еластичних властивостей прямими методами релаксаційної реометрії, велике наукове і практичне значення.

Основна мета і задача дослідження. Метою та задачами даного дослідження було: 1) прямими методами релаксаційної реометрії отримати значення пружно-в'язкісних характеристик полімерного гелеподібного матеріалу (який знаходить широке практичне застосування) у залежності від величини прикладеної до нього деформуючої зсувної напруги, величини деформації, в

області комфортних (20-36)°C та екстремальних (40-100)°C і вище температур, його функціонування як високоефективного сита для підтримки довготривалої культури гемопоетичних стовбурових клітин *in vitro*.

Зразки для дослідження У якості зрізів для дослідження були вибрані свіжо синтезовані та ретельно відмиті у фізіологічному розчині гелеподібні препарати полімеру 2-пропенаміду акрилової кислоти, які застосовуються у технологіях клітинної біотехнології як біологічно інертний матеріал, що забезпечує довготривалу культуру гемопоетичних стовбурових клітин *in vitro* та характеризується хорошою оптичною прозорістю, біологічною інертністю, задовільним коефіцієнтом дифузії мікро та макромолекул. Гідрогель добре переноситься тваринами при імплантації та завдяки характеристикам своєї об'ємно-просторово розгалуженої пористої поверхні, підтримує поліферацію та диференціювання гемопоетичних стовбурових клітин *ex vivo*.

Методика досліджень. Вимірювання основних пружно-в'язкістних характеристик гелів було проведено за допомогою високопрецизійної дослідницької установки на базі релаксаційного реометра MCR102 фірми AntonPaar, люб'язно наданої нам ДоНАУ лаб Україна, у м. Києві. за що автори виносять щире подяку її керівництву та науково-технічному персоналу за допомогу у отриманні та оформленні результатів досліджень. Основні характеристики та загальний вигляд реометра представлені на рис.1. та таблиці 1.

Результати дослідження і їх аналіз. В результаті проведених досліджень гідрогеля зшитого та модифікованого 2-пропенаміду акрилової кислоти, нами установлені його найбільш важливі реологічні, пружно-в'язкістні властивості і



Рис. 1. MCR Реометр

Таблиця 1. Основні характеристики реометрів

MCR серия: Основные характеристики						
Характеристика	Ед.	MCR72	MCR92	MCR102	MCR302	MCR502
Подшипник		механический	воздушный	воздушный	воздушный	воздушный
Мин усилие	μНм	200	1	0,005 / 0,0075	0,001 / 0,0005	
Макс усилие	мНм	125	125	200		230
Разрешение усилия	μНм	0.1	<0.1	0.002	0.001	0.001
Угол поворота	μрад	1 to ∞		1 to ∞	0.05 to ∞	
Угловое разрешение	град	614		10	<10	
Мин скорость (CSS)	1/мин	1.0E-03		1.0E-07	1.0E-08	
Мин скорость (CSR)	1/мин	1.0E-03		1.0E-07	1.0E-08	
Макс скорость	1/мин	1500		3000		
Мин частота	рад/с	1.0E-03	1.0E-04	1.0E-08	1.0E-09	
Макс частота	рад/с	628		628		
Осевое усилие	Н	контроль		0.01-50	0.005-50	
Разрешение усилия	мН	-		1	0.5	
Toolmaster™		есть		есть	есть	есть
TruGap™		нет		опция	опция	есть
Т диапазон	°С	`-40 ... +400		`-150 ... +600	`-150 ... +1000	`-150 ... +1800
Аксессуары		СС, СР, РР, лопасти, мешалки		все	все	все

8

www.anton-paar.com

їх залежність від: температури; величини деформації; величини і частоти деформуючої напруги в інтервалі можливих температур (20- 100)°С його використання, а саме: рівноважного пружного модуля зсуву та модуля втрат G'' ; тангенса кута втрат $\text{tg}\delta=G''/G'$; не відмитих у фізіологічному розчині та ретельно відмитих упродовж 36 годин взірців даного матеріалу.

При цьому у якості вимірювального шпінделя в дослідницькому реометрі використовувалась пара пластин діаметром 25 мм; частота коливань рухомої пластини складала 1.75 Hz, але могла змінюватись при потребі автоматично, в інтервалі від 1.75 до 100 Hz включно у процесі дослідження обраної характеристики речовини. За результатами вимірювань нами були побудовані графічні залежності основних реологічних характеристик досліджуваної речовини, умовно названої « хрящова тканина », які представлені на рис. 2 (1-8) у порядку їх слідування.

З аналізу масиву їх числових величин та графічних залежностей представлених у логарифмічному масштабі на рис. 2 (1-8) випливає, що: речовина досліджуваної гелеподібної субстанції характеризується практично незмінним (слабомаліючим) рівноважним модулем пружності G' в інтервалі відносних деформацій від 10 до 100% в десятки разів більшим за модуль втрат G'' який відповідає за в'язкісні властивості матеріалу (його текучість). При цьому модуль втрат (текучість геля) G'' дуже слабо збільшується з ростом температури аж до температури 85°С, що і визначає унікальність та неординарність реологічних та біофізичних властивостей даного матеріалу.

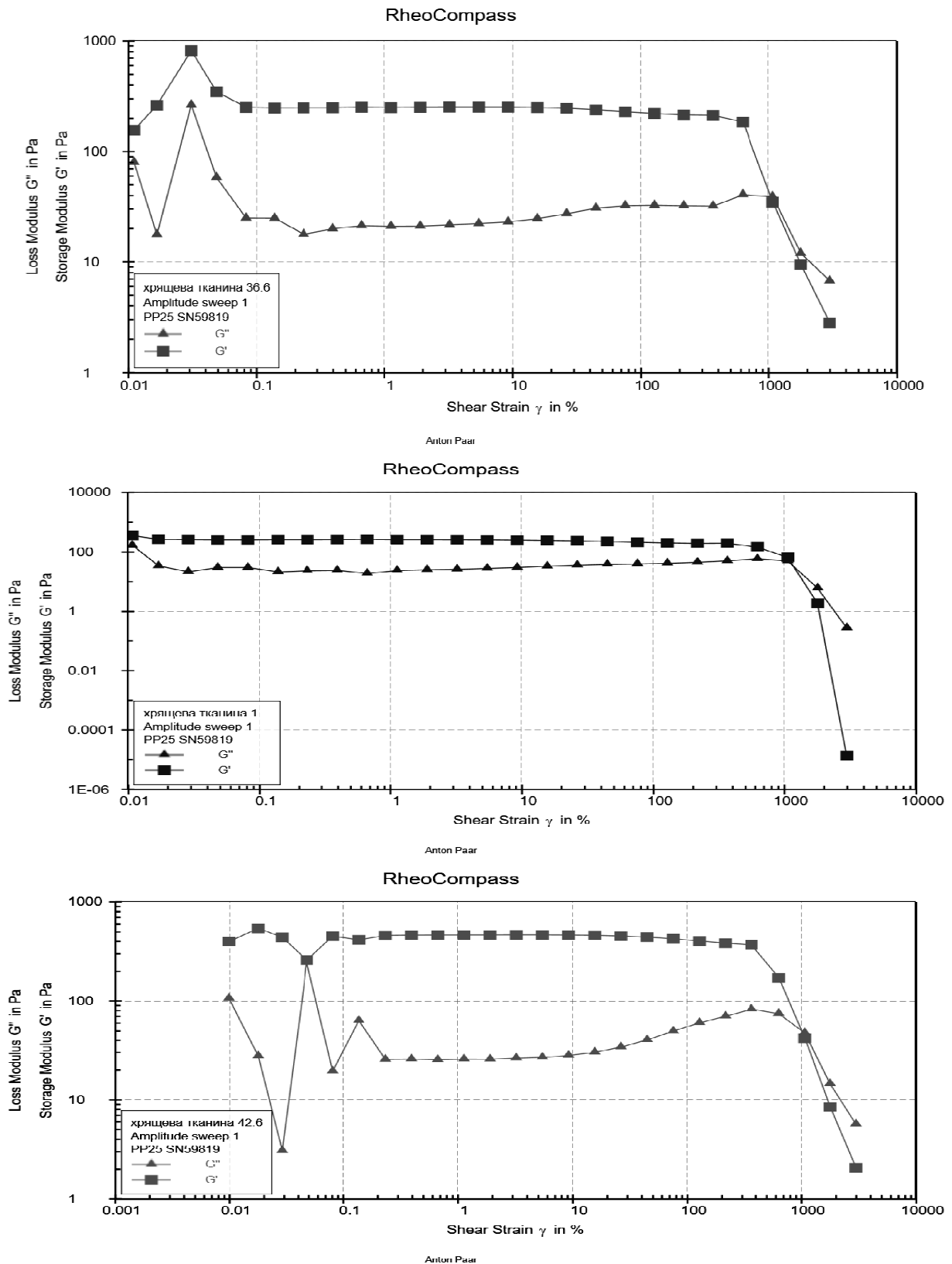


Рис.2 (1-3). Залежність величини модуля пружності (G') та модуля втрат (G'') (в паскалях) від відносної величини зсувної деформації γ (%) при різних температурах (вказані на рисунках біля назви візрця) невідмитих (хрящова тканина) та відмитих у фізіологічному розчині (хрящова тканина чиста) візрців 2-пропенаміда акрилової кислоти при амплітуді коливань рівній 1.

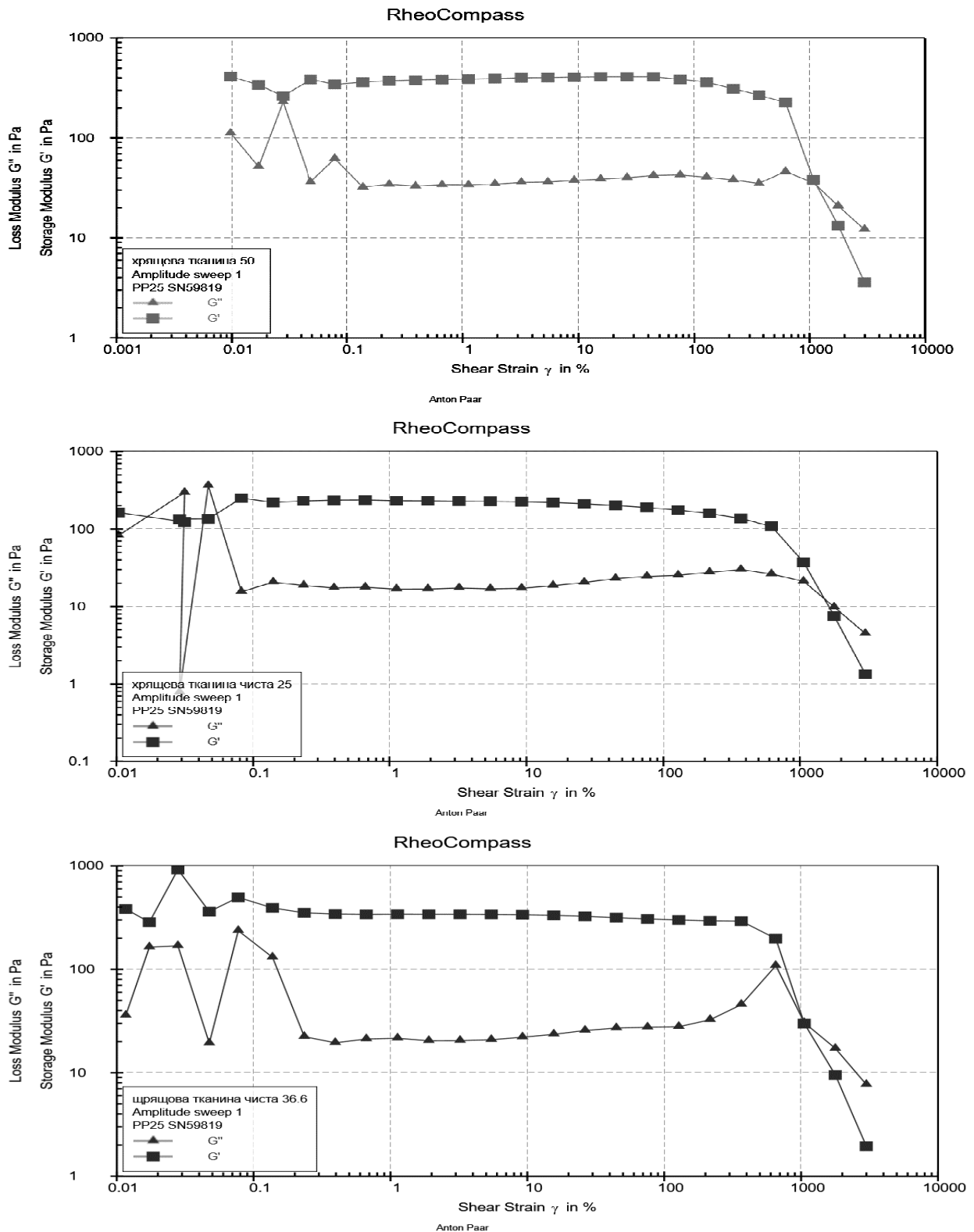


Рис.2 (4-6). Залежність величини модуля пружності (G') та модуля втрат (G'') (в паскалях) від відносної величини зсувної деформації γ (%) при різних температурах (вказані на рисунках біля назви взірця) невідмитих (хрящова тканина) та відмитих у фізіологічному розчині (хрящова тканина чиста) взірців 2-пропенаміда акрилової кислоти при амплітуді коливань рівній 1.

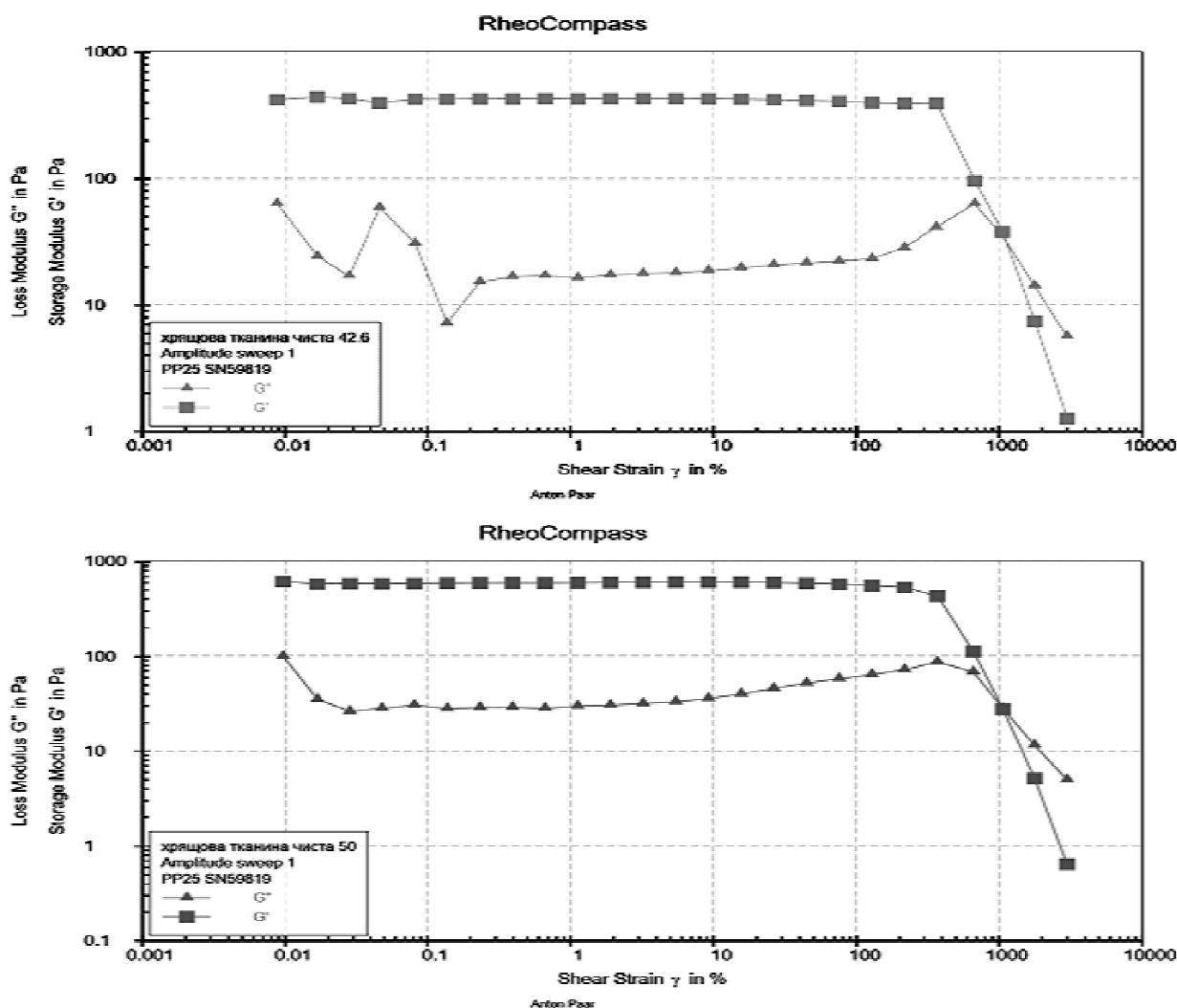


Рис.2 (7-8). Залежність величини модуля пружності (G') та модуля втрат (G'') (в паскалях) від відносної величини зсувної деформації γ (%) при різних температурах (вказані на рисунках біля назви взірця) невідмитих (хрящова тканина) та відмитих у фізіологічному розчині (хрящова тканина чиста) взірців 2-пропенаміда акрилової кислоти при амплітуді коливань рівній 1.

Однак в інтервалі температур (85-100) $^{\circ}$ C спостерігається різке збільшення (по не- лінійній залежності) модулів G' та G'' , що, очевидно, обумовлене спостережуваним експериментально висиханням та явищем плавлення і повного хрупкого руйнування матеріалу бувшої гелеподібної речовини при температурі в околі (до) 100 $^{\circ}$ C.

Отже, досліджуваний нами гелеподібний матеріал, нагрітий до температур $\geq(85-100)^{\circ}$ C до повторного використання (регенерації) практично не придатний. В області температур (20-80) $^{\circ}$ C гідрогеля, кут втрат α та тангенс α у ньому малі ($\alpha = 2^{\circ}-3^{\circ}$ кутових), а це означає, що речовина цього матеріалу за механічними властивостями близька до властивостей «абсолютно пружного» твердоподібного тіла. Але, як видно з рис. 2(1-8), де представлена залежність модулів зсуву G' та втрат G'' та комплексної в'язкості (η' ; η'') від: частоти деформуючої зсувної напруги; величини відносної деформації при температу-

рах (25, 36.6, 42.6, 50)°C при досягненні частоти деформуючої напруги більше 100 рад/с (15.8 Hz) і деформації $\geq 100\%$, досліджуваний матеріал (практично миттєво) хрупко деформується (крихко розсипається), тобто проявляє себе у структурному плані як драглиста речовина.

При цьому модуль пружності G' , як видно з рис. 2(1-8), стрибкоподібно і різко зменшується, а модуль втрат стрімко зростає. Аналогічне явище стрімкого хрупкого руйнування цієї гелеподібної речовини ми спостерігали при досягненні градієнту швидкості зсуву його шарів в ротаційному віскозиметрі при градієнті швидкості деформації $\leq (200-400)$ за кімнатної температури.

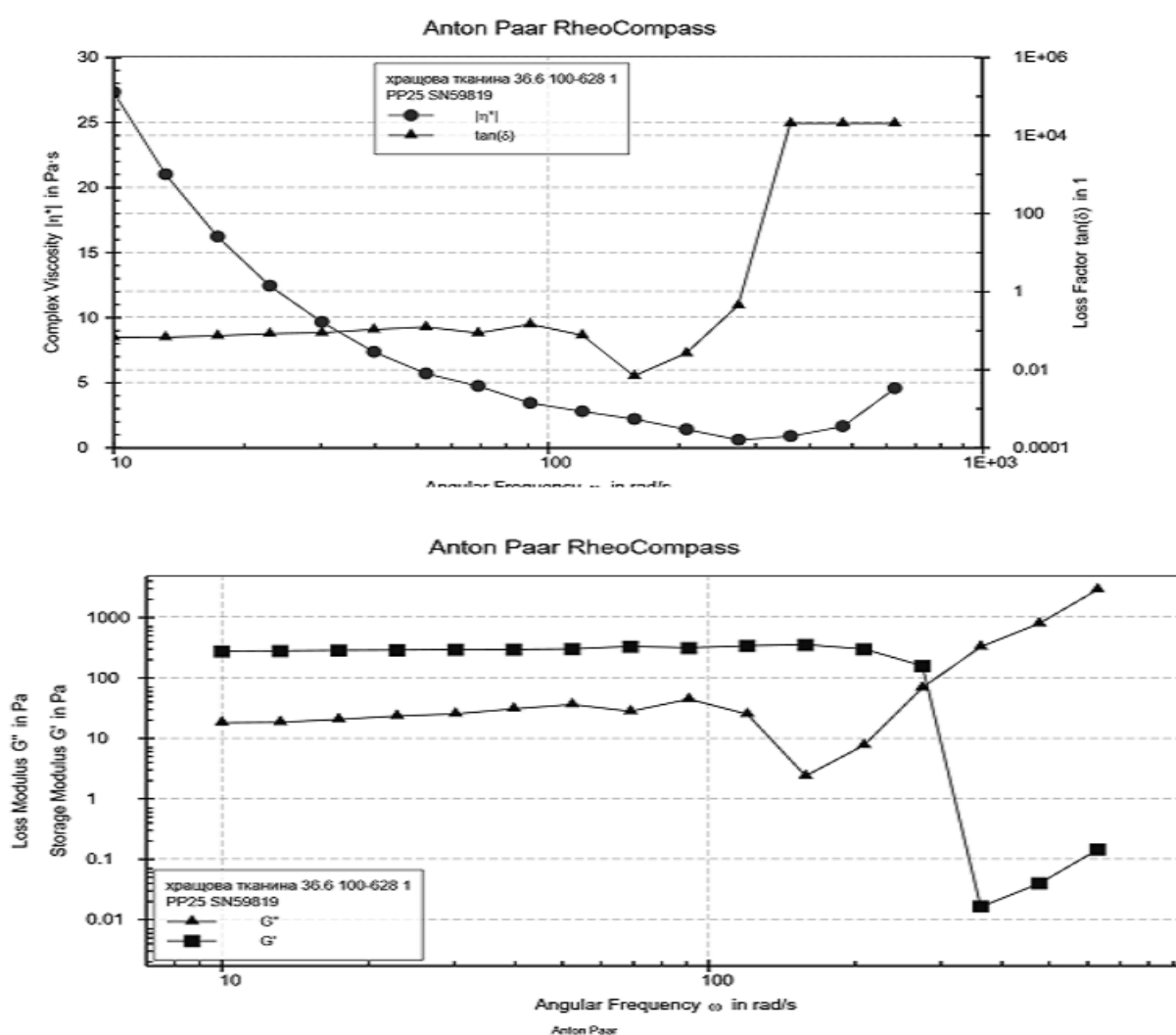


Рис.3(1-2). Залежність: 1. Модуля пружності (G') та модуля втрат (G'') 2.Комплексної в'язкості (η^*) та фактора втрат від частоти (в рад/сек) 2-пропенаміда акрилової кислоти (хрящової (чистої) тканини) при температурі 36.6°C.

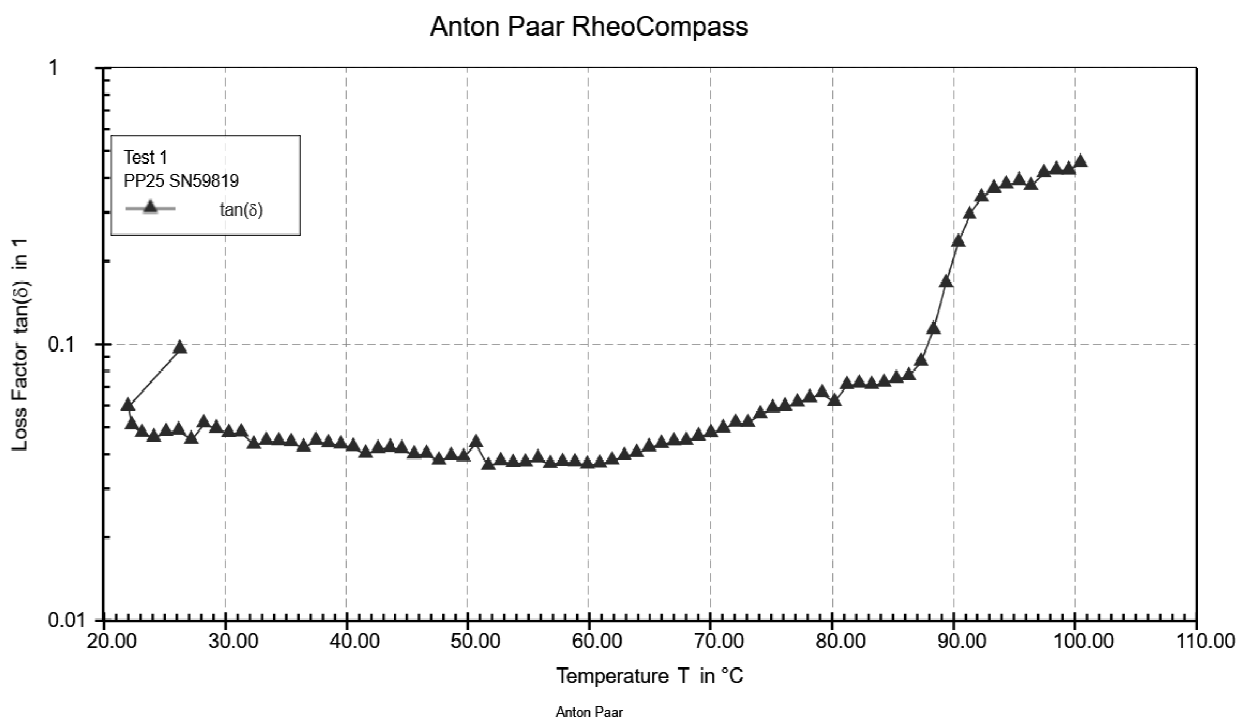
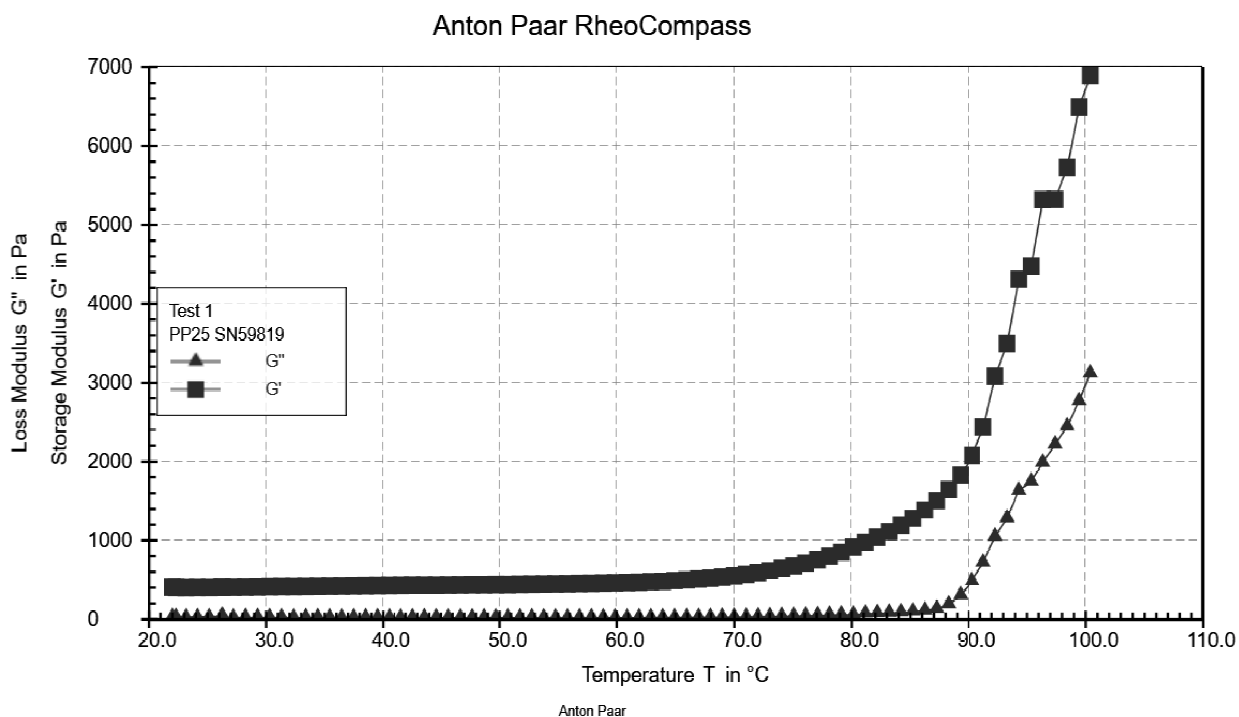


Рис. 4 (1-2). Залежність: 1. Модуля пружності (G') та модуля втрат (G''); 2. Фактора втрат – від температури (°C) гелеподібного 2-пропенаміда акрилової кислоти.

На основі викладеного, можна зробити наступні **узагальнюючі висновки, а саме:**

– **отримані числові масиви значень і графічні залежності** модуля пружності; модуля втрат та комплексної в'язкості від величини відносної деформації; деформуючої напруги; температури; частоти деформації, свідчать про те, що у лінійній шкалі вони змінюються за складними нелінійними залежностями, які при переході до логарифмічної шкали містять протяжні платоподібні ділянки;

– встановлені аналітичні математичні залежності вище перерахованих пружно-в'язкісних параметрів є складною математичною проблемою, нами не проводилось і не було задачею даного дослідження. Як нам відомо, дані про такі дослідження у світовій літературі відсутні і можуть стати окремим предметом науково-пошукових робіт;

– в достатньо широкій області деформуючих напруг, амплітуд і частот деформації, досліджувана гелеподібна речовина близька за своїми властивостями до майже ідеально пружного тіла, які блискавично втрачаються при досягненні температури $\geq (85-90)^\circ\text{C}$; частот деформації більше 100 рад/с; величини відносної деформації $\geq 100\%$ (або величини зсуву 1мм); градієнту швидкості зсуву більше 200с^{-1} (при цьому настає миттєве крихке механічне руйнування гелеподібного матеріалу);

– за своїми реологічними пружно-в'язкісними числовими показниками кута втрат α та $\text{tg}\alpha$ свіжосинтезовані (не відмиті) гелі 2-пропенаміду акрилової кислоти, та ретельно відмиті у фізіологічному розчині дещо (лише чисельно) відрізняються між собою;

– встановлені експериментальні залежності пружно-в'язкісних характеристик гелеподібної речовини від величини деформуючої напруги, частот та величини відносної деформації і температури свідчать про те, що просторова усереднена рівноважна структура її відноситься до **типових структур драглистих речовин.**

Література:

1. *Овчинников П. Ф.* Реология тиксотропных систем. / *П. Ф.Овчинников, Н.Н. Круглицкий, Н.В. Михайлов.* К.:– Наукова думка. 1972. – 190с.
2. *Малкин А.Я.* Реология: концепции, методы, приложения / *А.Я.Малкин, А.И. Исаев.* – СПб.: Профессия, 2007. – 560с.
3. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии./пер. с англ. *И.В. Лавыгина*; под ред. *В.Г.Куличихина.* – М.: Колос С. 2003.- 312с.
4. *Бибик Е.Е.* Реология дисперсных систем. – Изд-во Ленингр. ун-та, 1981. – 172с.
5. *Курсанов Е.А. Матвеев В.Н.* Неньютоновское поведение структурированных систем. – Москва: Техносфера, 2016. – 384с.

Dorosh A.K., Bilko N.M., Bilko D.I.
Elastic-viscous properties of acrylic acid 2-propenamide gel

SUMMARY

The rheological properties of the gel-like material, the monomer of which is a crosslinked and modified 2-propenamide of acrylic acid, were determined by relaxation rheometry methods. The values of its elastic modulus and modulus of losses and complex viscosity depending on: deforming stress and its frequency are determined; relative deformation; temperature in the range (20-100) ° C and the regularities of these dependences are noted. It is established that: 1) the dependence of the modulus of elasticity (G'); modulus of loss (G'') and complex viscosity from: relative deformation; voltage; temperature; frequencies indicate that in the linear scale they change according to nonlinear dependencies, and in the transition to the logarithmic scale contain plateau-like areas; 2) analytical dependences of the above parameters on stress, strain rate and temperature are complex and difficult to establish; 3) in the range (20-80) ° C and relative deformations (10-100)% hydrogel has a virtually unchanged value of the modulus (G') ten times greater than the modulus (G''), which determines the uniqueness of its rheological and biophysical properties; 4) in the region (20-80) ° C hydrogel in terms of modulus of elasticity and tangent of the angle of loss is close to a completely elastic body; 5) when the frequency of the deforming voltage is more than 15.8 Hz and the relative deformation $\geq 100\%$, the gel is brittlely deformed; while the modulus of its elasticity decreases abruptly and the modulus of losses increases rapidly with increasing frequency of the deforming stress. 6) the dependence of the elastic-viscosity characteristics of the samples washed and unwashed in saline gel in the temperature range (20-80) ° C differ little and indicate that the equilibrium structure of the hydrogel 2-propenamide acrylic acid belongs to the typical colloidal dispersed structure of gelatinous substances.