

Ю.Ф. ЗАБАШТА,¹ В.І. КОВАЛЬЧУК,¹ П. КОПЧАНСЬКИЙ,² І. САФАРІК,³
М.М. ЛАЗАРЕНКО,¹ Л.Ю. ВЕРГУН,¹ Л.А. БУЛАВІН¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

² Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia
(Watsonova 47, 04001 Košice, Slovak Republic)

³ Biology Centre of the Academy of Sciences of the Czech Republic
(Braníšovská 31, 37005 České Budějovice, Czech Republic)

ЛАМЕЛЯРНО-ЛАНЦЮГОВІ ГІДРОГЕЛІ: ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ

УДК 539

Розглядається можливість створення на основі бінарного водного розчину полімерних та олігомерних молекул гідрогелів нового типу – ламелярно-ланцюгових – із каркасом підвищеної жорсткості. Запропоновано гіпотетичну модель такого каркасу, структурними елементами якого є олігомерні ламели та полімерні ланцюги. Ці елементи з'єднуються завдяки тому, що кінці полімерних ланцюгів втягуються в пори ламел. Отримано формулу для вільної енергії такої системи. Показано, що збільшення концентрації полімера має привести до взаємного зближення ламел. Цей висновок узгоджується з результатами проведеного методом малокутового розсіяння рентгенівських променів експерименту, в якому досліджувались бінарні водні розчини полімера (поліетиленгліколя) та олігомера (додецилсульфата натрію) з різними концентраціями.

Ключові слова: гідрогель, ламелярно-ланцюгова сітка, малокутове рентгенівське розсіяння.

1. Вступ

Згідно з сучасними уявленнями [1–3] гель – це дисперсна система, в якій:

1) частинки розчиненої речовини утворюють пористий каркас;

2) можуть виникати пружні зсувні напруження, однак пружний зсувний модуль гелю на декілька порядків менший за пружний зсувний модуль твердих тіл.

Цитування: Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Копчанський П., Сафарік І., Лазаренко М.М., Вергун Л.Ю., Булавін Л.А. Ламелярно-ланцюгові гідрогелі: особливості структури. *Укр. фіз. журн.* **68**, № 8, 538 (2023).

Citation: Zabashta Yu.F., Kovalchuk V.I., Kopčanský P., Safarik I., Lazarenko M.M., Vergun L.Yu., Bulavin L.A. Structural features of lamellar-chain hydrogels. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 8, 536 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.8.536>.

538

Полімерним називають гель, в якому розчиненою речовиною є полімер. Загальноприйнятою моделлю полімерного гелю є модель [4], зображена на рис. 1.

Як видно з цього рисунка, каркас такого гелю є сіткою, яка утворена полімерними ланцюгами, що з'єднані між собою довготривалими зв'язками – хімічними чи фізичними. Ділянку простору, де розташовані такі зв'язки, називають вузлом. На рис. 1 ці ділянки обведено колами.

У випадку, коли розчинником є вода, вживають терміни “гідрогель” чи “полімерний гідрогель”.

Фізика полімерних гідрогелів має довгу історію [5–7]. На сьогодні цей науковий напрямок продовжує інтенсивно розвиватись, фактично переживаючи своє друге народження (див. огляди та монографії [8–11] із посиланнями там). Головною при-

чиною цього є той факт, що полімерні сітки гідрогелів за своєю структурою схожі з міжклітинною матрицею біологічних тканин організму та здатні імітувати її фізико-хімічні та механічні властивості [8], наслідком чого стало широке застосування гідрогелів у різних областях медицини: офтальмологія [12, 13], системи контрольованої доставки ліків [14, 15], лікування ран [16, 17], тканинна інженерія [18, 19] тощо.

З огляду на вищесказане, нами проведено цикл робіт, присвячений дослідженням гідрогелів на основі похідних целюлози [20–28]. Дана робота спрямована на вивчення можливості створення на основі бінарного водного розчину полімерних та олігомерних молекул гідрогелів нового типу, а саме – гідрогелів із сіткою підвищеної жорсткості. Потреба у наявності таких гідрогелів зумовлена ймовірним використанням цих полімерів у тканинній інженерії. У такому випадку їхня основна функція полягатиме в утворенні простору, в якому були б забезпечені всі необхідні умови для розвитку біотканини: організація клітинної структури, її живлення, доставка біоактивних речовин та ін. Важливу роль у реалізації цих задач відіграє гідрогелевий каркас. У [29] відмічалось, що більшість застосовуваних у тканинній інженерії полімерних гідрогелів не може забезпечити умови для розвитку біотканин з підвищеними механічними властивостями, такими як кістки, м'язи та кровоносні судини, – очевидно причиною є недостатня жорсткість полімерного каркасу.

На вирішення цієї проблеми в даній статті розглядається можливий варіант створення гідрогелю на основі поліетиленгліколю (PEG) з каркасом підвищеної жорсткості. Властивості гідрогелів на основі PEG широко дискутуються у сучасній літературі щодо можливого їх використання у промисловості (поглинання водяної пари [30], нафтовидобуток [31], системи опалення/охолодження у будинках [32]) та біомедичних технологіях ([33–35] і посилання там). PEG є привабливим матеріалом для тканинної інженерії, оскільки він зазвичай не викликає імунної відповіді [34], хоча це і не завжди так [33]. Ідея створення такого гідрогелю полягає в тому, аби ввести у розчин поряд з полімером ще одну розчинену речовину із ламелярною структурою, сподіваючись, що остання, увійшовши до складу каркасу, підвищить його жорсткість. Наприклад, у [36] було запропо-

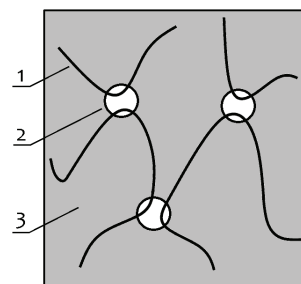


Рис. 1. Структура полімерного гелю: 1 – полімерний ланцюг, 2 – вузол, 3 – розчинник

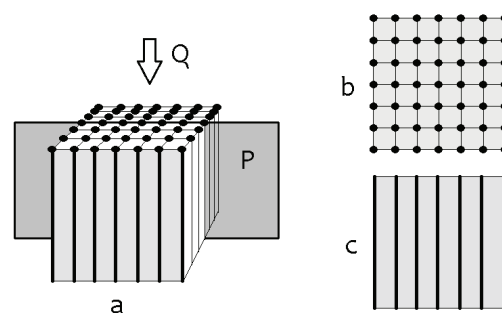


Рис. 2. Олігомерна ламела: *a* – загальний вигляд, *b* – вигляд по стрілці *Q*, *c* – переріз ламели площиною *P*

новано метод створення мезоструктурованих гідрогелів на основі PEG-діакрилат із додаванням блок-сополімеру P123 [37], який утворює ламелярні домени. В даній роботі вперше досліджується більш проста модельна система вода-PEG-додецилсульфат натрію на предмет існування ламелярних структур.

2. Механізм утворення структури ламелярно-ланцюгового гідрогелю

При вивченні фізичних властивостей олігомера його ланцюги у повністю витягнутій конфігурації розглядають як стрижні [4]. Розташовуючись паралельно один одному, ці стрижні утворюють впорядковані шари – ламели (рис. 2). На рис. 2, *a* зображено загальний вигляд ламели, на рис. 2, *b* – вигляд ламели зверху, на рис. 2, *c* – розріз ламели по площині *P*.

В [38] на основі уявлень фізики твердого тіла про дефекти в кристалах було розглянуто питання про існування аналогічного феномену для ламели. Одним з дефектів, про які йдеться у фізиці твердого тіла, є вакансія. За визначенням [39], вакансія – це порожній вузол кристалічної ґратки. Як

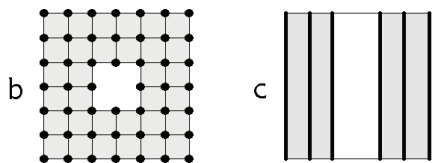


Рис. 3. Вакансія в олігомерній ламелі: *b* – вигляд по стрілці *Q*, *c* – переріз ламели площиною *P* (див. рис. 2)

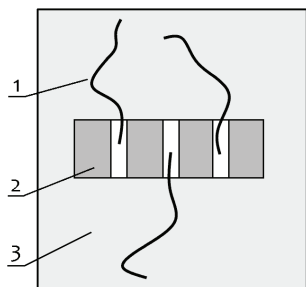


Рис. 4. Вузол каркасу ламелярно-ланцюгового гідрогелю: 1 – полімерний ланцюг, 2 – ламела, 3 – вода

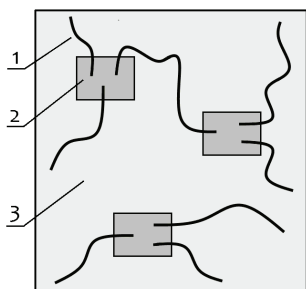


Рис. 5. Структура ламелярно-ланцюгового гідрогелю: 1 – полімерний ланцюг, 2 – ламела, 3 – вода

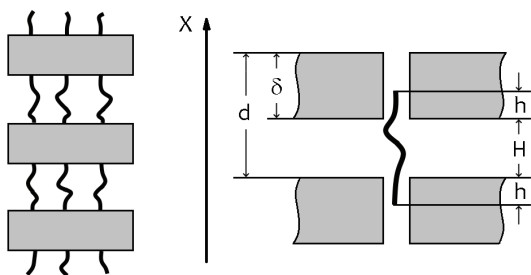


Рис. 6. Наближена модель структури ламелярно-ланцюгового гідрогелю. Пояснення позначень – у тексті

видно з рис. 2, *b*, кінці стрижнів, з яких складається ламела, утворюють плоску ґратку, а на рис. 3 зображено вакансію в такій ґратці.

Зрозуміло, що ця вакансія виникає внаслідок видалення з ламели відповідного стрижня. При цьо-

му в ламелі виникає пора, розміри якої дорівнюють розмірам видаленого стрижня (рис. 3, *c*). Саме через те цей дефект було названо супервакансією [38].

З точки зору термодинаміки кінцевим ділянкам полімерних ланцюгів вигідно увійти в пору (супервакансію) ламели, оскільки це супроводжується зменшенням повної енергії системи. При проникненні декількох ланцюгів у пору однієї і тієї ж ламели (рис. 4) фактично утворюється вузол каркаса полімерної сітки. Структуру гідрогелю з такими вузлами схематично зображено на рис. 5.

Оскільки елементами структури гідрогелю, зображеного на рис. 5, є ламели та ланцюги, логічно назвати такий гідрогель ламелярно-ланцюговим (скорочено: LC-гідрогель). Каркас LC-гідрогелю містить ламели, тому очевидно, що і його жорсткість буде підвищеною порівняно з гідрогелем, структура якого зображена на рис. 1.

3. Перебудова структури ламелярно-ланцюгового гідрогелю, спричинена зміною концентрації полімера

Зрозуміло, що модель структури LC-гідрогелю, наведена на рис. 5, як і будь-яка гіпотетична модель, має пройти перевірку експериментом. Та обставина, що структурним елементом згаданої моделі є ламела, нашттовхує на думку, що в даному випадку ефективним для проведення такої перевірки має бути застосування методу малокутового рентгенівського розсіяння [40], а саме: вивчення, наприклад, впливу різних фізичних факторів на просторовий період ламелярної структури гідрогелю.

Маючи на увазі застосування згаданого експериментального методу, встановимо залежність просторового періоду від концентрації полімера в LC-гідрогелі – залежність, притаманну моделі, яка зображена на рис. 5. Введемо у розгляд наближену модель структури LC-гідрогелю (рис. 6). Ця модель є сукупністю паралельних ламел, з'єднаних ланцюгами і розташованих на однаковій відстані одна від одної. Позначимо цю відстань через *H*.

Вочевидь, наближена модель відповідає періодичній структурі з періодом *d*, що задовольняє рівність

$$H = d - \delta, \tag{1}$$

де δ – товщина ламели.

Проведемо перпендикулярно до поверхонь ламел вісь X . Довжина проекції полімерного ланцюга на вісь X дорівнює

$$\ell = H + 2h, \quad (2)$$

де h – довжина відрізка ланцюга, розташованого в порі ламели. Як відомо [4, 41], при розведенні кінців полімерного ланцюга на відстань ℓ виникає сила, яка має ентропійне походження і визначається рівністю

$$f = 3k_B T \frac{\ell}{Na^2}, \quad (3)$$

де k_B – стала Больцмана, T – температура, N – кількість ланок ланцюга, a – довжина ланки.

Робота, яку необхідно виконати, аби розвести кінці ланцюга на відстань ℓ , дорівнює

$$A = \frac{1}{2} f \ell = \frac{3}{2} k_B T \frac{\ell^2}{Na^2}. \quad (4)$$

При втягуванні кінців ланцюга у ламелярну пору досягається вигравш в енергії

$$U = -2hW, \quad (5)$$

де W – енергія міжмолекулярної взаємодії на одиницю довжини.

Зміна густини вільної енергії F_1 , що зумовлена втягуванням кінців ланцюга в пору, становить

$$F_1 = Z(A + U), \quad (6)$$

де Z – кількість ланцюгів на одиницю об'єму. Ця величина визначається рівністю

$$Z = \frac{\phi}{Nv}, \quad \phi = c/\rho, \quad (7)$$

де ϕ – об'ємна, а c – масова концентрація полімера, ρ – густина полімера, v – об'єм полімерної ланки.

Виникнення сил f , які притягують ламели одна до одної, призводить до деформації структури LC-гідрогеля. Відповідна густина енергії деформації F_2 дорівнює

$$F_2 = \frac{E}{2} \left(\frac{d-D}{D} \right)^2, \quad (8)$$

де E – модуль Юнга ламелярної структури, D – просторовий період за відсутності деформації (при $\phi = 0$).

Загальна зміна густини вільної енергії F , спричинена появою у розчині полімерних ланцюгів, дорівнює

$$F = F_1 + F_2. \quad (9)$$

Підставляючи у (9) значення F_1 і F_2 , маємо

$$F = \frac{E}{2} \left(\frac{d-D}{D} \right)^2 + \frac{\phi}{Nv} \left\{ \frac{3k_B T}{2Na^2} (d-\delta+2h)^2 - 2hW \right\}. \quad (10)$$

При фіксованій концентрації полімера ϕ , вільна енергія (10) є функцією двох змінних: h і d . Рівноважне значення цих змінних можна визначити з умов рівноваги розчину

$$\frac{\partial F}{\partial h} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial d} = 0. \quad (11)$$

Підставляючи (10) у (11), для рівноважного значення періода d отримуємо формулу

$$d = D \left(1 - \frac{\phi WD}{ENv} \right). \quad (12)$$

З формули (12) випливає, що значення d повинно зменшуватись із введенням полімера в олігомерний розчин і відповідним збільшенням концентрації ϕ .

4. Експеримент

Методом малокутового розсіяння рентгенівських променів досліджувались водні бінарні розчини олігомера – додецилсульфата натрію (SDS) і полімера – поліетиленгликоля (PEG). Додецилсульфат натрію $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (виробник Sigma-Aldrich): молярна маса 288,8 г/моль, густина 1,16 г/см³. Поліетиленгликоль $HO(C_2H_4O)_nH$, лінійний водорозчинний полімер (виробник Merck): молярна маса $44,05n + 18,02$ г/моль, густина 1,13 г/см³.

Для експерименту були виготовлені чотири зразки з такими концентраціями SDS та PEG: 1) $\phi_{SDS} = 0,1$, $\phi_{PEG} = 0,02$; 2) $\phi_{SDS} = 0,26$, $\phi_{PEG} = 0,04$; 3) $\phi_{SDS} = 0,29$, $\phi_{PEG} = 0,2$; 4) $\phi_{SDS} = 0,31$, $\phi_{PEG} = 0,38$.

Експеримент виконувався в Інституті експериментальної фізики Словацької академії наук

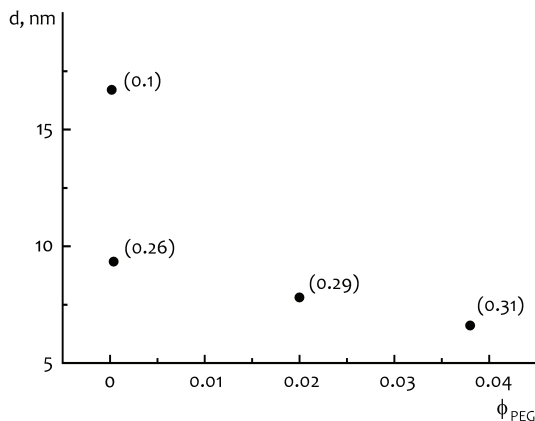


Рис. 7. Залежність періоду d структури досліджених розчинів від концентрації полімера ϕ_{PEG} . У дужках біля символів на графіку приведені значення концентрації ϕ_{SDS}

(м. Кошице, Словаччина). Вимірювання проводилися у повітряному середовищі при кімнатній температурі з фіксованою довжиною хвилі монохроматичного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), що відповідає K -альфа лінії мідного анода рентгенівської трубки. Відстань від зразка до детектора становила $0,69 \text{ м}$, що дозволяло отримувати діапазон значень вектора розсіювання у межах від $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ до $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ з роздільною здатністю $0,005 \text{ \AA}^{-1}$. Досліджувані зразки знаходились у боросилікатних капілярах діаметром 1 мм та товщиною стінки $0,001 \text{ мм}$. Час експозиції зразка дорівнював 2 години .

Значення періодів d , визначені з експериментальних даних для чотирьох зразків, показані на рис. 7. Як видно з цього рисунка, значення періоду d зменшується із введенням полімера в олігомерний розчин і відповідним збільшенням концентрації полімера. Оскільки цей результат узгоджується з формулою (12), даний факт можна розглядати як підтвердження існування структури, зображеної на рис. 5 – реальності існування LC-гідрогелів.

Як уже згадувалось, каркас гідрогеля утворюється внаслідок втягування кінців полімерних ланцюгів у пори (супервакансії) олігомерних ламел. Які фізичні причини зумовлюють таку поведінку ланцюгів?

Як відомо [4], у фізиці полімерів визначальна роль відводиться моделі вільно-з'єданого ланцюга. Згідно з цією моделлю, у рівноважному стані ланцюг в середньому набуває вигляду сфери, раді-

ус R якої зазнає значних флуктуацій. Таку сферу називають статистичним клубком. Середнє значення її радіуса дорівнює [42]

$$\langle R^2 \rangle = Na^2/6. \quad (13)$$

Ентропія ланцюга, коли той знаходиться у стані статистичного клубка, має максимальне значення. При появі ламел у розчині термодинамічна ситуація для ланцюга змінюється. Тепер на ланцюг діють два фактори. З одного боку, втягування кінців ланцюга у пору ламели призводить до зменшення енергії системи. А з другого боку, таке втягування призводить до зменшення числа можливих конформаций ланцюга, тобто до зменшення ентропії системи. Структура каркаса, зображена на рис. 5, є наслідком встановлення балансу між діями тих факторів.

5. Висновки

У роботі вперше теоретично і експериментально розглянуто просту рідинну систему вода-PEG-SDS з метою встановлення факту існування ламелярних структур. Гідрогелі, що утворюються у водних бінарних розчинах полімерних та олігомерних молекул, мають каркас у вигляді сітки полімерних ланцюгів, з'єднаних між собою за допомогою олігомерних ламел. Таке з'єднання реалізується за рахунок втягування кінців полімерних ланцюгів у пори ламел.

Наявність олігомерних ламел у каркасі згаданих гідрогелів принципово відрізняють їх від гідрогелів, утворених у водних полімерних розчинах, і дозволяє вважати, що перші є новим типом гідрогелів. Зважаючи на структуру їхнього каркасу, логічно назвати такі гідрогелі ламелярно-ланцюговими (скорочено: LC-гідрогелі). Зауважимо, що завдяки присутності ламел у каркасі LC-гідрогелів, такі гідрогелі мають підвищену жорсткість. Цей факт відкриває перспективи для використання LC-гідрогелів у тканинній інженерії з метою відновлення або заміни таких біотканин як кістки, м'язи та кровеносні судини.

Звичайно, досліджена система не може бути безпосередньо застосовною у тканинній інженерії, проте одержані результати можуть бути корисними у подальших дослідженнях із більш складними системами, придатними для використання у біомедицині.

Дослідження було частково підтримано Київським національним університетом імені Тараса Шевченка (проект 0123U101955), а також проектом VEGA 2/0043/21, MODEX (ITMS2014+:313011T548) за підтримки Операційної програми інтегрованої інфраструктури (ОПІ), що фінансується ЄФРР та Словацьким агентством досліджень і розвитку за контрактом No. APVV-15-0453 (M-VISION).

1. *The Mechanics of Hydrogels: Mechanical Properties, Testing, and Applications*. Edited by H. Li, V. Silberschmidt (Elsevier, 2022) [ISBN: 978-0081028629].
2. *Hydrogels – From Tradition to Innovative Platforms with Multiple Applications*. Edited by L. Popa, M.V. Ghica, C. Dinu-Pirvu (IntechOpen Limited, UK, 2023) [ISBN: 978-1803555843].
3. *Multicomponent Hydrogels: Smart Materials for Biomedical Applications*. Edited by J.M. Dodda, K. Deshmukh, D. Bezuidenhout (Royal Society of Chemistry, 2023) [ISBN: 978-1839167270].
4. P.-G. Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, 1979) [ISBN: 978-0801412035].
5. N. Chirani, L'Hocine Yahia, L. Gritsch, F.L. Motta, S. Chirani, S. Faré. History and applications of hydrogels. *J. Biomed. Sci.* **4**, 1 (2015).
6. *Hydrogels. Gels Horizons: From Science to Smart Materials*. Edited by V. Thakur, M. Thakur (Springer, 2018) [ISBN: 978-9811060779].
7. *Sustainable Hydrogels: Synthesis, Properties, and Applications*. Edited by S. Thomas, B. Sharma, P. Jain, S. Shekhar (Elsevier, 2023) [ISBN: 978-0323986182].
8. E. Caló, V.V. Khutoryanskiy. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **65**, 252 (2014).
9. *Polysaccharide Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications*. Edited by F. Alhaique, P. Matricardi, T. Coviello (Pan Stanford Publ., 2016) [ISBN: 978-9814613620].
10. *Intelligent Hydrogels in Diagnostics and Therapeutics*. Edited by A. Kaushik, A. Ghosal (CRC Press, 2020) [ISBN: 978-1000056143].
11. *Multifunctional Hydrogels for Biomedical Applications*. Edited by I. Pashkuleva, R.A. Pires, R.L. Reis (Wiley, 2022) [ISBN: 978-3527347162].
12. A.S. Mundada. *Update on Polymers for Ocular Drug Delivery* (Smithers Information Limited, 2011) [ISBN: 978-1847355645].
13. *Ophthalmic Product Development: From Bench to Bedside*. Edited by S. Neervannan, U.B. Kompella (Springer, 2022) [ISBN: 978-3030763671].
14. *Plant and Algal Hydrogels for Drug Delivery and Regenerative Medicine*. Edited by B. Ghosh, T.K. Giri (Elsevier, 2021) [ISBN: 978-0128216507].
15. U.G. Spizzirri, G. Cirillo. *Designing Hydrogels for Controlled Drug Delivery: Key Features and Future Perspectives* (CRC Press, 2021) [ISBN: 978-0367782023].
16. *Wound Healing Biomaterials, Vol. 2: Functional Biomaterials*. Edited by M. Ågren (Elsevier, 2016) [ISBN: 978-0081006061].
17. *Therapeutic Dressings and Wound Healing Applications*. Edited by J. Boateng (Wiley, 2020) [ISBN: 978-1119433262].
18. *Smart Hydrogels in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. Edited by F. Jia, X. Wang, Y. Yang, Y. Shi (Frontiers Media SA, 2020) [ISBN: 978-2889637652].
19. *Hydrogels for Tissue Engineering and Regenerative Medicine: From Fundamentals to Applications*. Edited by J.M. Oliveira, J. Silva-Correia, R.L. Reis (Elsevier, 2023) [ISBN: 978-0128239483].
20. O.M. Alekseev, Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, M.M. Lazarenko, L.A. Bulavin. The structure of polymer clusters in aqueous solutions of hydroxypropylcellulose. *Ukr. J. Phys.* **64**, 238 (2019).
21. O.M. Alekseev, Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, M.M. Lazarenko, E.G. Rudnikov, L.A. Bulavin. Structural transition in dilute solutions of rod-like macromolecules. *Ukr. J. Phys.* **65**, 50 (2020).
22. V.I. Kovalchuk. Phase separation dynamics in aqueous solutions of thermoresponsive polymers. *Cond. Matt. Phys.* **24**, 43601 (2021).
23. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, L.A. Bulavin. Kinetics of the first-order phase transition in a varying temperature field. *Ukr. J. Phys.* **66**, 978 (2021).
24. V.I. Kovalchuk, O.M. Alekseev, M.M. Lazarenko. Turbidimetric monitoring of phase separation in aqueous solutions of thermoresponsive polymers. *J. Nano- Electron. Phys.* **14**, 01004 (2022).
25. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin. Determination of the surface tension coefficient of polymer gel. *Ukr. J. Phys.* **67**, 365 (2022).
26. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin. Application of the light scattering method to study the hydrogel surface structure. *Ukr. J. Phys.* **67**, 463 (2022).
27. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, L.A. Bulavin. Electrocapillary properties of hydrogels. *Ukr. J. Phys.* **67**, 658 (2022).
28. Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk, O.S. Svechnikova, S.V. Kondratenko, S.O. Alekseev, A.V. Brytan, L.Yu. Vergun, L.A. Bulavin. Features of network formation in solutions of rigid chain polymers. *Ukr. J. Phys.* **68**, 132 (2023).
29. M. Karg, A. Pich, T. Hellweg, T. Hoare, L.A. Lyon, J.J. Crassous, D. Suzuki, R.A. Gumerov, S. Schneider, I.I. Potemkin, W. Richtering. Nanogels and microgels: From model colloids to applications, recent developments, and future trends. *Langmuir* **35**, 6231 (2019).
30. X. Liu, L. Zhang, B.El. Fil, C.D. Diaz-Marin, Y. Zhong, X. Li, S. Lin, E.N. Wang. Unusual temperature dependence

- of water sorption in semicrystalline hydrogels. *Adv. Mater.* **35**, 2211763 (2023).
31. N. Heydari, M. Asgari, N.S. Kaveh, Z. Fakhroueian. Novel application of PEG/SDS interaction as a wettability modifier of hydrophobic carbonate surfaces. *Pet. Sci.* **16**, 318 (2019).
32. Y. Deng, L. Yang. Preparation and characterization of polyethylene glycol (PEG) hydrogel as shape-stabilized phase change material. *Appl. Therm. Eng.* **114**, 1014 (2017).
33. L.E. Jansen, L.D. Amer, E.Y-T. Chen, T.V. Nguyen, L.S. Saleh, T. Emrick, W.F. Liu, S.J. Bryant, S.R. Peyton. Zwitterionic PEG-PC hydrogels modulate the foreign body response in a modulus-dependent manner. *Biomacromolecules* **19**, 2880 (2018).
34. C. Lin, K.S. Anseth. PEG hydrogels for the controlled release of biomolecules in regenerative medicine. *Pharm. Res.* **26**, 631 (2009).
35. S.T. Lust, D. Hoogland, M.D.A. Norman, C. Kerins, J. Omar, G.M. Jowett, T.T.L. Yu, Z. Yan, J.Z. Xu, D. Marciano, R.M.P. da Silva, C.A. Dreiss, P. Lamata, R.J. Shipley, E. Gentleman. Selectively cross-linked tetra-PEG hydrogels provide control over mechanical strength with minimal impact on diffusivity. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **7**, 4293 (2021).
36. M. Claesson, K. Engberg, C.W. Frank, M. Andersson. Meso-ordered soft hydrogels. *Soft Matter* **8**, 8149 (2012).
37. G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht. Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions. *Macromol.* **27**, 4145 (1994).
38. L.A. Bulavin, O.Y. Aktan, Y.F. Zabashta. Vacancies in oligomer crystals. *Polym. Sci. Ser. A* **51**, 1023 (2009).
39. A.M. Kosevich. *The Crystal Lattice: Phonons, Solitons, Dislocations, Superlattices* (Wiley, 2005) [ISBN: 978-3527405084].
40. *Small Angle X-Ray Scattering*. Edited by O. Glatter, O. Kratky (Academic Press, UK, 1982) [ISBN: 978-0122862809].
41. U.W. Gedde. *Polymer Physics* (Springer, 2013) [ISBN: 978-9401105439].
42. P. Debye. The intrinsic viscosity of polymer solutions. *J. Chem. Phys.* **14**, 636 (1946).

Одержано 01.06.23

*Yu.F. Zabashta, V.I. Kovalchuk,
P. Kopčanský, I. Safarik, M.M. Lazarenko,
L.Yu. Vergun, L.A. Bulavin*

STRUCTURAL FEATURES OF LAMELLAR-CHAIN HYDROGELS

The possibility of creating hydrogels of a new type with a framework of increased rigidity is considered. These are lamellar-chain hydrogels that can be created on the basis of a binary aqueous solution of polymeric and oligomeric molecules. We propose a hypothetical model of such a framework, the structural elements of which are oligomeric lamellas and polymer chains. These elements are connected due to the fact that the ends of the polymer chains are embedded in the pores of the lamellas. A formula for the free energy of such a system is obtained. It has been shown that an increase in the polymer concentration should lead to mutual approach of the lamellas. This conclusion is consistent with the results of small-angle X-ray scattering experiment in which binary aqueous solutions of a polymer (polyethylene glycol) and an oligomer (sodium dodecyl sulfate) were studied at different concentrations.

Keywords: hydrogel, lamellar-chain net, small-angle X-ray scattering.