

УДК 544.77.022.84

САМЧЕНКО Ю. М., КЕРНОСЕНКО Л. О., КРИКЛЯ С. О., ПАСМУРЦЕВА Н. О.,
ПОЛТОРАЦЬКА Т. П.

СЕЛЕКТИВНІ ГІБРИДНІ СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ АЦЕТАЛІВ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА АКРИЛОВИХ ГІДРОГЕЛІВ

Було розроблено методи синтезу та досліджено фізико-хімічні властивості (міцність та еластичність, ступінь та швидкість набухання, а також сорбційна здатність) гібридних матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту з поровим простором, частково просоченим функціональними рН- та термочутливими гідрогелями. Продемонстровано синергетичне покращення властивостей гібридних гідрогелів у порівнянні з компонентами, з яких вони сконструйовані, та перспективність використання вказаних матеріалів у якості селективних сорбентів для розділення та вилучення барвників із забруднених стічних вод, а також їх накопичення і концентрування при пробопідготовці в аналітичній хімії, насамперед для рідинної та газової хроматографії.

Ключові слова: гідрогелі гібридні, сорбенти селективні, гідрогелі рН- та термочутливі, концентрування проб, сорбція барвників

Были разработаны методы синтеза и исследованы физико-химические свойства (прочность и эластичность, степень и скорость набухания, а также сорбционная способность) гибридных материалов на основе ацеталей поливинилового спирта с поровым пространством, частично пропитанным функциональными рН и термочувствительными гидрогелями. Продемонстрировано синергетическое улучшение свойств гибридных гидрогелей по сравнению с компонентами, из которых они сконструированы, и перспективность использования указанных материалов в качестве селективных сорбентов для разделения и извлечения красителей из загрязненных сточных вод, а также их накопления и концентрирования при пробоподготовке в аналитической химии, прежде всего для жидкостной и газовой хроматографии.

Ключевые слова: гидрогели гибридные, сорбенты селективные, гидрогели рН- и термочувствительные, концентрирование проб, сорбция красителей.

Synthetic procedure has been developed and physicochemical properties (strength and elasticity, swelling degree and rate of swelling, as well as sorption capability) of hybrid materials based on polyvinyl alcohol acetal with porous space, partially impregnated by functional pH- and thermosensitive hydrogels was investigated. Synergetic improvement of the hybrid hydrogels has been displayed in comparison with the components they were constructed from, and perspectivity of using of these materials as selective sorbents for separation and recovery of the dye contaminated waste water, as well as their concentration and accumulation during sample preparation in analytical chemistry, especially for liquid and gas chromatography.

Keywords: hybrid hydrogels, selective sorbents, pH and temperature-sensitive hydrogels, concentration of samples, sorption of dyes

Важливою проблемою сьогодення є видалення техногенних забруднювачів із стічних вод, що супроводжують видобуток корисних копалин, фарбування тканин, дублення шкіри та безліч інших технологічних процесів. Відомо, що велика частина забруднюючих речовин в стічних водах є токсичними і канцерогенними, а отже, їх присутність у навколишньому середовищі має ретельно контролюватися. Поряд із хімічним осадженням, іонним обміном,

мембранними технологіями, флокуляцією, флотацією тощо для видалення як неорганічних, так і органічних забруднювачів широко застосовуються адсорбційні методи, що відрізняються своєю дешевизною та ефективністю [12].

Завдяки своїй пористій гідрофільній структурі, що з легкістю просочується в усьому своєму об'ємі водними розчинами, в якості адсорбентів для очищення води могли б використовуватись і гідрогелі – просторово-зшиті гідрофільні полімери, що уже протягом кількох десятиліть успішно використовуються у якості матеріалів для тканинної інженерії та пластичної хірургії [1], засобів для спрямованого транспорту лікарських препаратів [2], оптичних та аналітичних сенсорів і датчиків [3], матриць для біологічних досліджень [4] тощо. Аномально висока, у порівнянні з твердими полімерами, біосумісність гідрогелів з підвищеним рівноважним водовмістом, насамперед, зумовлена схожістю їх 3D структури з екстрацелюлярним матриксом [5]. Галузь їх застосування, однак, часто обмежується недостатніми механічними властивостями гідрогелів [6], а саме, низькою міцністю та еластичністю, а також крихкістю та ламкістю, зумовленими невисокою енергією руйнування традиційних гідрогелів, що складає близько 10 Дж/м² [7]. Подолати вказані обмеження можна шляхом створення так званих гібридних гідрогелів, які зконструйовані на основі взаємопроникних сіток двох полімерних матеріалів з різною природою (насамперед, гідрофільністю, а відповідно, і міцністю), або шляхом введення до складу гідрогелю неорганічних наповнювачів [8]. Отримані гібридні гідрогелі позбавлені недоліків окремих вихідних компонентів та акумулюють їх переваги. «Розумні» гібридні гідрогелі виявляють підвищену чутливість до таких зовнішніх чинників, як незначна зміна температури чи рН, магнітного та електричного полів [9], УФ-опромінювання. Так, інкорпорування до складу гідрогелів магнетиту або діоксиду титану дозволяє отримувати магніточутливі [10] та фоточутливі [11] гібридні гідрогелі відповідно.

Також, завдяки високій пористості та можливості функціоналізації пор селективними сорбентами, наприклад, з активними карбоксильними групами, вони є перспективним матеріалом для створення сенсорів, датчиків для аналітичних потреб, накопичувачів проб для газової хроматографії тощо. Проте, на заводі їх практичному застосуванню стають погані механічні властивості [7], що унеможливають їх регенерацію та тривале багаторазове використання.

Дана робота присвячена створенню губчатих гібридних полімерів на основі похідних полівінілового спирту та функціональних гідрогелів (акрилова кислота, N-ізопропілакриламід) і дослідженню їх фізико-хімічних властивостей у порівнянні з відповідними параметрами компонентів.

Експериментальна частина

Матеріали

Акрилову кислоту (Merck), переганяли під вакуумом з додаванням 1 мл концентрованої сірчаної кислоти та піддавали дробній кристалізації. N-ізопропілакриламід (Aldrich, 97 %) перекристалізовували із гексану та висушували під вакуумом. Акриламід (Merck, 99.9 %), N,N'-метиленбісакриламід (Merck, 98 %), амоній персульфат (Sigma, 98 %), персульфат калію (Sigma, 98 %), метабісульфіт натрію (МБСН) (Sigma, 98 %), N,N,N,N'-тетраметилетилендіамін (Merck, 99 %), полівініловий спирт (AppliChemGmbH, 98 %, молекулярна маса 72000), формальдегід 37 % (LAB-SCAN), концентровану сірчану кислоту та Тритон X-100 (AppliChemGmbH), лапоніт RD (Rockwood Ltd), а також барвники – Метиленовий Синій та Флуоресцеїн – використовували без додаткової очистки.

Окремі компоненти гібридних гідрогелів (ацеталі полівінілового спирту та різноманітні функціональні гідрогелі) отримували наступним чином.

Синтез гібридних матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту

Гомогенний розчин полівінілового спирту відповідної концентрації отримували з використанням роторної мішалки при нагріванні до 82 °С; охолоджували до 49 °С; додавали

10 % розчин Тритону X-100; при 45–49 °С додавали краплями 50 % розчин сірчаної кислоти; охолоджували до 37–40 °С і краплями додавали розчин формальдегіду; перемішували ще 1 хв і заливали у форми з різною геометрією, які поміщали в термостат і витримували протягом 1 год при температурі 60 °С, а потім – ще 12 год при температурі 40 °С. В результаті було отримано губчаті гібридні матеріали на основі ацеталів полівінілового спирту, що характеризуються розгалуженою системою відкритих транспортних пор, а також підвищеними механічними властивостями [13]. Губчаті матеріали на основі ацеталів полівінілового спирту було отримано в діапазоні концентрацій полівінілового спирту від 6,5 до 13 мас. %, вміст формаліну при цьому варіювався від 7,5 до 15,2 мас. %.

Синтез гідрогелів

Синтез гідрогелів здійснювали методом радикальної полімеризації у водному середовищі за кімнатної температури в атмосфері аргону. Поліакриламідний гель отримували наступним чином: акриламід (0,6 г) розчиняли у 2,95 мл дистильованої води, додавали 0,15 мл 3 % розчину N,N'-метиленабіакриламід, 0,15 мл 1 % розчину персульфату калію, а також 0,15 мл 2,5 % розчину метабісульфіту натрію. Отриману композицію заливали між плоско-паралельними скельцями, розділеними спейсерами. Гідрогелі на основі акрилової кислоти та N-ізопропілакриламід отримували аналогічним чином, але як ініціювальну окисно-відновну систему використовували пару амоній персульфат – N,N,N'N'-тетраметилетилендіамін. Детальніше про синтез функціональних гідрогелів різного хімічного складу нами сказано раніше [14].

Синтез гібридних матеріалів

Гібридні матеріали на основі ацеталів полівінілового спирту та функціональних гідрогелів отримували шляхом набухання сітки (губки) на основі ацеталів полівінілового спирту у відповідній гелеутворюючій композиції протягом 5 хв. Після цього набухлу губку поміщали в атмосферу аргону при 20 °С і витримували протягом однієї доби при температурі 40 °С. Паралельно отримували композити з частковим заповненням пор – шляхом віджимання певної частини композиції з набухлої губки, тобто, набухлу губку піддавали рівномірному механічному стисканню, що призводило до видалення необхідної кількості композиції (Рис. 1). У випадку циліндричних губок вказаний процес здійснювали у шприцах відповідного діаметру, шляхом поступового видавлювання відповідної кількості композиції поршнем. При цьому, після зняття навантаження, губка, маючи достатню еластичність, поверталася у вихідне положення, уже з частково вивільненими від композиції порами. Після цього залишок композиції у поровому просторі губок на основі ацеталів полівінілового спирту піддавали гелеутворенню шляхом термостатування при температурі 40 °С протягом однієї доби.

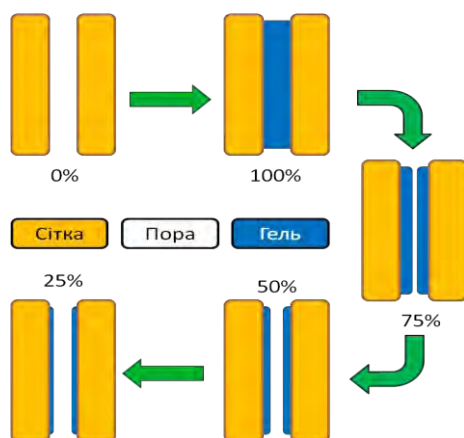


Рис. 1. Схематичне зображення процесу отримання гібридних матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту та акрилових мономерів з частковим вивільненням порового простору

Набухання

Кінетику набухання композитів та їх компонентів у розчинниках різної природи вивчали гравіметричним методом. Для цього зразки заливали надлишком розчинника та зважували їх через певні проміжки часу. Розрахунок рівноважного ступеню набухання Q (г/г) зразків проводили за формулою:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

де m_0 – маса сухого зразка (г); m – маса зразку після набухання до рівноважного стану (г).

Константи швидкості набухання для синтезованих губок на основі ацеталів полівінілового спирту, гелів та композитів на їх основі визначали за кінетичними кривими набухання – як тангенс кута нахилу дотичної до кривої набухання у координатах $\ln(Q_\infty/(Q_\infty - Q_\tau))$ від τ (хв), де Q_∞ – рівноважний ступінь набухання, Q_τ ступінь набухання у момент часу τ – на початковій стадії процесу набухання.

Міцність на розрив

Дослідження проводили на розривній машині для досліджень пластичних мас 2167 P-50. Зразки, що набухли до рівноважного стану, затискали у зажими розривної машини і розтягували зі швидкістю 20 мм/хв до повного руйнування зразка. Початкова довжина зразка між зажимами (l_0) становила 25 мм, їх ширина – 10 мм. Товщину зразків визначали за допомогою мікрометра. Міцність на розрив розраховували як відношення прикладеної сили F до площі перерізу зразка S (в кПа):

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2)$$

Відносне видовження розраховувалося як:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l} \quad (3)$$

де l – довжина зразка в певний момент деформації; l_0 – початкова довжина зразка.

Сорбцію гідрогелями розчинів органічних барвників, що належать до різних класів, а саме основного Метиленового Синього та кислотного Флуоресцеїна оцінювали за зміною їх концентрації у розчині.

Сорбційні дослідження проводилися наступним чином (Рис. 2). Наважку губчатого матеріалу на основі ацеталів полівінілового спирту або гібридного матеріалу на основі ацеталів полівінілового спирту і функціонального гідрогелю вміщували у шприц об'ємом 10 мл. Після чого шприцем набирали 5 мл розчинів органічних барвників або їх суміш. Через певний інтервал часу сорбент віджимали і отриманий таким чином розчин переносили у вимірювальну кювету УФ-спектрофотометра Specord M 40. Максимум поглинання Флуоресцеїну – 480 нм, а Метиленового синього – 670 нм.

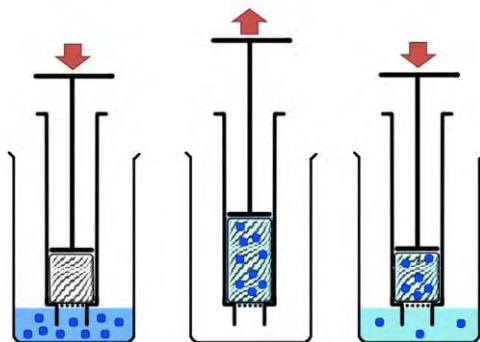
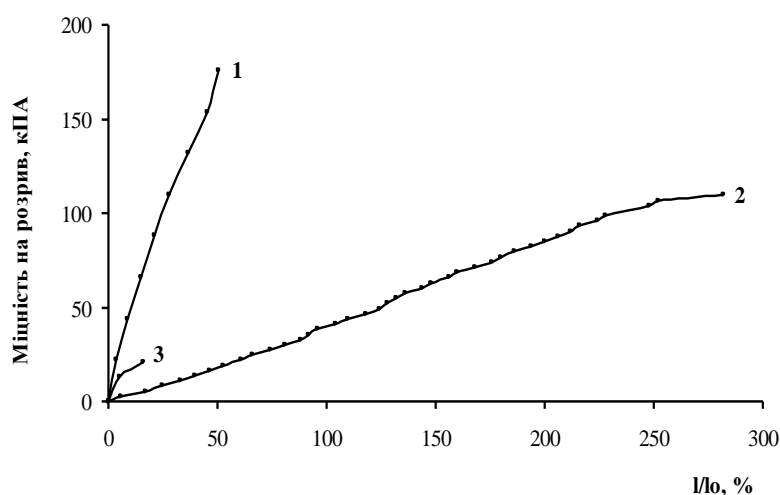


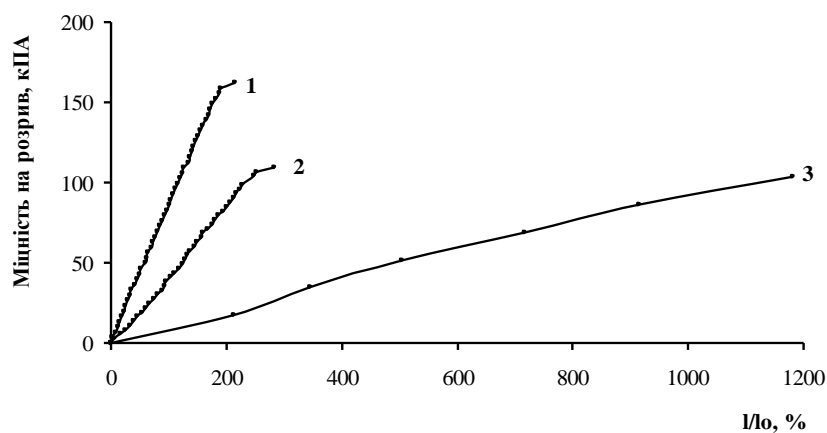
Рис. 2. Схематичне зображення процесу сорбції барвника з його розчину шляхом прокачування через шприц з гібридним матеріалом на основі ацеталів полівінілового спирту та акрилового гідрогелю

Результати та їх обговорення

За результатами проведених механічних досліджень виявлено значне зростання міцності на розрив гібридних матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту у порівнянні з їх складовими. Так, у випадку інкорпорування у поровий простір гідрогелю на основі акрилової кислоти міцність композиту вдвічі перевищує міцність відповідної губки і майже на порядок більша, ніж у гідрогелю (Рис. 3 а). Останніми роками було продемонстровано, що механічні властивості синтетичних полімерів (перш за все, на основі термочутливого N-ізопропілакриламід) значно покращуються у разі використання для його зшивання замість традиційного ковалентного зшиваючого агента (наприклад, N,N'-метиленбісакриламід) наночастинок лапоніту [15]. Наприклад, як можна помітити зі співставлення Рис. 3а та 3б, розривна міцність гідрогелю на основі N-ізопропілакриламід перевищує міцність гідрогелю на основі акрилової кислоти у 4 рази, а еластичність вища майже на 2 порядки. Однак, навіть стосовно вказаного фізично-зшитого гідрогелю на основі N-ізопропілакриламід досягається синергетичне зростання міцності гібридного матеріалу (приблизно у 1,5 та 2 рази у порівнянні зі складовими компонентами). Вказаний параметр є вкрай важливим для багатьох галузей застосування розроблених гібридних матеріалів, як медико-біологічних, так і технологічних, зокрема стосовно створення та збільшення періоду експлуатації ефективних сорбентів.



а



б

Рис. 3. Залежність розривної міцності від відносного видовження для гібридного гідрогелю на основі ацеталів полівінілового спирту та акрилової кислоти (а); гібридного гідрогелю на основі ацеталів полівінілового спирту та фізично-зшитого НПА (б): 1 – гібридний гідрогель; 2 – губка на основі ацеталів полівінілового спирту; 3 – гідрогель

Проаналізуємо процес набухання губок на основі ацеталів полівінілового спирту, гідрогелів та гібридних гелів на їх основі (з різним ступенем віджимання, а також невіджатих, з повністю заповненим гідрогелем поровим простором) у модельних розчинниках (дистильованій воді та буферних розчинах з рН 1,68 та 9,18).

Загалом рівноважна ступінь набухання губок на основі ацеталів полівінілового спирту майже на порядок вища, ніж у випадку гідрогелів. Така суттєва різниця у водопоглинанні пояснюється принциповою відмінністю структури порового простору відповідних матеріалів. Губки на основі ацеталів полівінілового спирту мають довгі розгалужені відкриті транспортні пори, тоді як у випадку гідрогелів вони тупікові і близькі за формою до ізольованих сфер. Губки на основі ацеталів полівінілового спирту з повністю заповненим гідрогелем поровим простором (невіджаті губки) характеризуються практично таким же низьким рівноважним водовмістом, як і самі гідрогелі. Зі зростанням ступеня віджимання і вивільнення транспортних пор від інкорпорованого гідрогелю значно зростає набухання гібридного матеріалу, і за своєю гідрофільністю він наближається до чистої губки на основі ацеталів полівінілового спирту (у випадку набухання у дистильованій воді, Рис. 4 а), а у деяких випадках (набухання в лужних розчинах, Рис. 4 б) навіть перевищуючи її. Лише у випадку набухання у кислих розчинах сорбційна здатність гібридних матеріалів значно (у 5–7 разів) нижча від відповідного показника ненаповнених губок, що пояснюється переходом наповнювача (гідрогеля на основі акрилової кислоти) у сколапсований стан за рахунок утворення системи водневих зв'язків між карбоксильними групами.

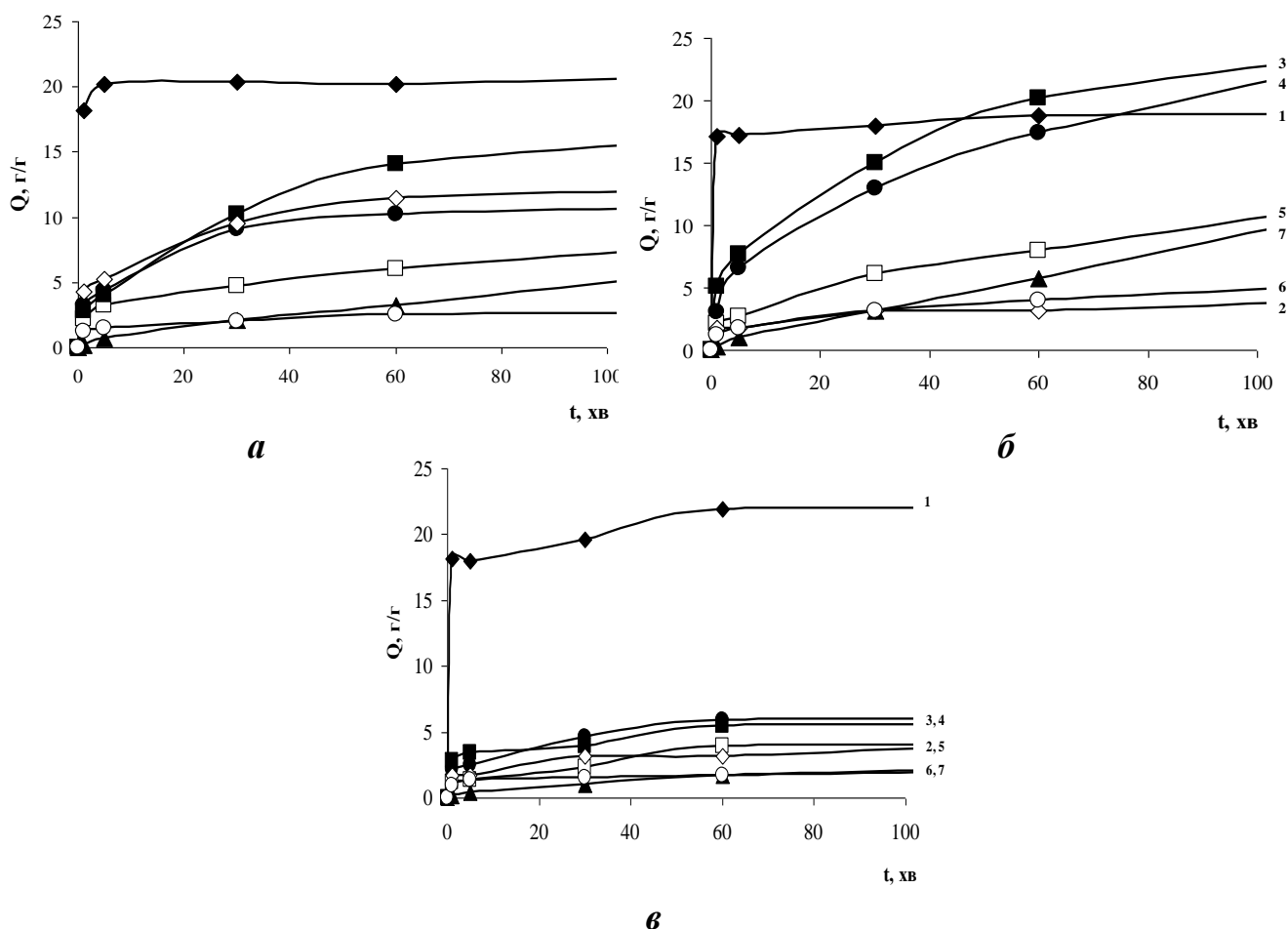


Рис. 4. Кінетика набухання губок на основі ацеталів полівінілового спирту (1), гібридних гідрогелів на основі ацеталів полівінілового спирту та акрилової кислоти з різним ступенем віджимання: 78 % – (2); 62 % – (3); 46 % – (4); 31 % – (5) та без віджимання – (6), а також чистих гідрогелів (7) у дистильованій воді (а); буферних розчинах з рН 9,18 (б) та 1,68 (в)

Принциповим чином відрізняються не тільки рівноважні значення ступеня набухання губок на основі ацеталів полівінілового спирту, гідрогелів та гібридних матеріалів на їх основі, але і кінетика процесу набухання. У випадку гідрогелів рівноважна ступінь набухання досягається протягом більше ніж доби, тоді як ненаповнені губки поглинають більше 95 % від рівноважного водовмісту лише за кілька хвилин. Гібридні матеріали за швидкістю поглинання оточуючого їх розчинника по мірі звільнення порового простору від гідрогелю наближаються до ненаповнених губок.

Вказані відмінності у швидкості набухання зумовлені вражаючою різницею у константах швидкості набухання гібридних матеріалів та їх складових (Рис. 5), обчислених нами за тангенсом кута нахилу початкової стадії кривої набухання у логарифмічних координатах. Було встановлено, що у випадку ненаповнених губок константа швидкості набухання приблизно на два порядки вища, ніж у випадку гідрогелів і на порядок вища у порівнянні з просоченими, але невіджатими губками. В той же час, по мірі віджимання гелеутворюючої композиції з губок на основі ацеталів полівінілового спирту константа швидкості набухання гібридних гідрогелів стрімко збільшується і при 85 %-овому віджиманні складає уже близько 90 % від відповідного параметру для ненаповненої губки.

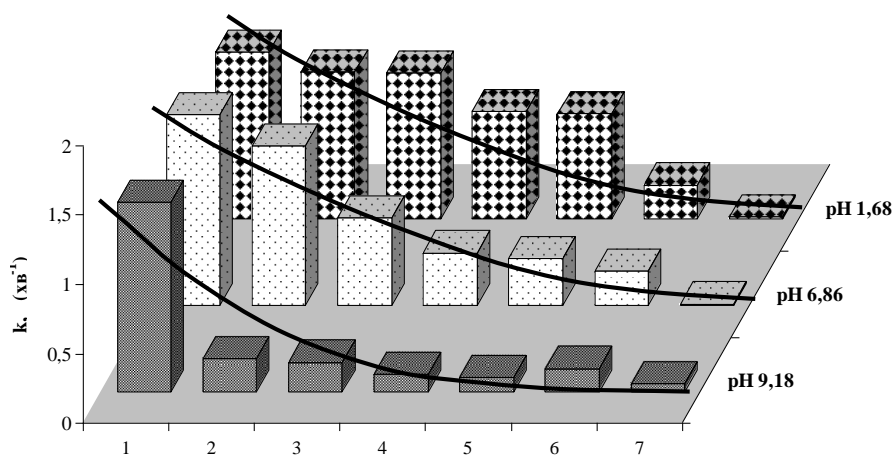


Рис. 5. Константи швидкості набухання губок на основі ацеталів полівінілового спирту (1), гібридних гідрогелів на основі ацеталів полівінілового спирту та акрилової кислоти з різним ступенем віджимання: 83 % – (2); 66 % – (3); 50 % – (4); 33 % – (5) та без віджимання – (6), а також чистих гідрогелів (7) в розчинах за різних рН

Отже, завдяки функціоналізації гідрогелями транспортних пор губчатих матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту у поєднанні з максимально можливим збереженням їх проникності синтезовані гібридні гідрогелі здатні поєднувати (і навіть підсилювати) переваги компонентів, з яких вони зконструйовані. Вказане відноситься і до адитивного зростання міцності у порівнянні з компонентами, і до надання гібридним матеріалам рН-чутливості (у разі наповнення губок гідрогелем на основі акрилової кислоти) чи термочутливості (у випадку інкорпорування гідрогелю N-ізопропілакриламід). В результаті ступінь набухання рН-чутливих гібридних матеріалів зростає на порядок при переході від кислого до лужного середовища, а термочутливі гібридні матеріали характеризуються різким фазовим переходом з набухлого до сколапсованого стану при нагріванні вище 32 °С (Рис. 6). На відміну від позбавлених термочутливості губок на основі ацеталів полівінілового спирту, гідрогелі на основі N-ізопропілакриламід демонструють яскраво виражену температурну залежність ступеня набухання з характерним фазовим переходом при НКТР близько 32 °С.

При температурі нижче НКТР полімерні ланки знаходяться в розгорнутій конформації, що зумовлено підвищеною енергією взаємодії макромолекул з розчинником (у порівнянні зі взаємодіями полімер-полімер), результатом чого є гідрофілізація ланцюгів і сильне набухання гідрогелю. За температури, вищої НКТР, гідрофобна взаємодія ізопропільних груп зростає і гідрогель переходить до компактного зколапсованого стану.

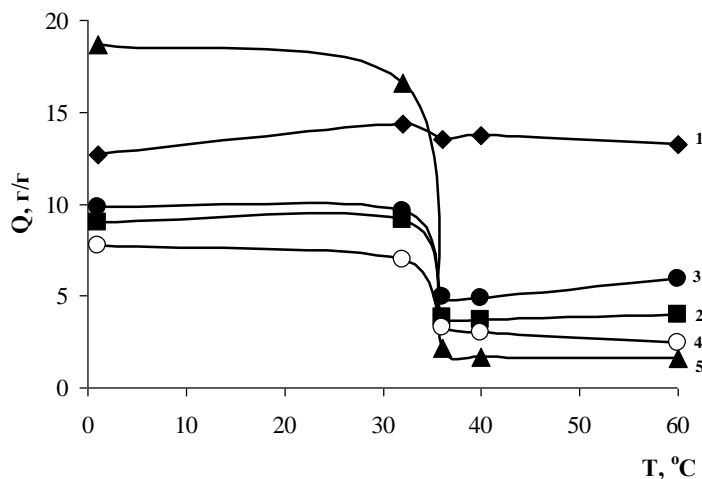


Рис. 6. Температурна залежність ступеня набухання губок на основі ацеталів полівінілового спирту (1), гібридних гідрогелів на основі ацеталів полівінілового спирту та N-ізопропілакриламід з різним ступенем віджимання: 50 % – (2); 17 % – (3) та без віджимання – (4), а також чистих гідрогелів (5) у дистильованій воді

Відмітимо, що для гібридних матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту та N-ізопропілакриламід також характерна чітка температурна залежність ступеня набухання, а ступінь віджимання гелеутворюючої композиції у межах похибки не впливає на інтенсивність фазового переходу.

Процес сорбції індивідуальних барвників Метиленового Синього і Флуоресцеїну та їх суміші було досліджено з використанням у якості сорбенту ненаповненої губки на основі ацеталів полівінілового спирту та гібридних гідрогелів, у яких поровий простір був частково заповнений гідрогелем на основі акрилової кислоти.

Було продемонстровано, що ступінь сорбції вказаних барвників з індивідуальних розчинів (з концентрацією 10^{-3} мас. %) у випадку гібридного матеріалу на основі ацеталів полівінілового спирту різко відрізняється (Рис. 7). Для Метиленового синього уже за два прокачування (протягом 3 хвилин) розчину барвника через шприц з наважкою сорбента ступінь поглинання складала 98 %, тоді як для Флуоресцеїну – лише 3 %. Схожу поведінку вказаний сорбент демонстрував і стосовно поглинання барвників із їх еквімолярної суміші – ступінь сорбції за вказаний проміжок часу складав 97 та 3.5 %, відповідно (Рис. 7 а). Таким чином, сорбент на основі ацеталів полівінілового спирту може використовуватися для експрес-методу розділення вказаних барвників та їх концентрування – Флуоресцеїну у розчині, тоді як Метиленового синього – у твердій фазі губчатого сорбенту. В той же час, у випадку використання у якості сорбенту гібридного матеріалу на основі ацеталів полівінілового спирту та акрилової кислоти (ступінь віджимання гелеутворюючої композиції 75 %) вже через 3 хвилини залишкова кількість барвників після їх сорбції із розчину складала 13 % для Флуоресцеїну та 3 % для Метиленового синього (Рис. 7 б), а через 10 хвилин (4 прокачування) ступінь сорбції їх обох перевищувала 95 %. Приймаючи до уваги, що реальна концентрація барвників у промислових стоках значно (на кілька порядків) нижча, ніж у досліджених модельних розчинах, застосування вказаного гібридного матеріалу

на основі ацеталів полівінілового спирту та акрилової кислоти видається ефективним для очищення від барвників забруднених стічних вод.

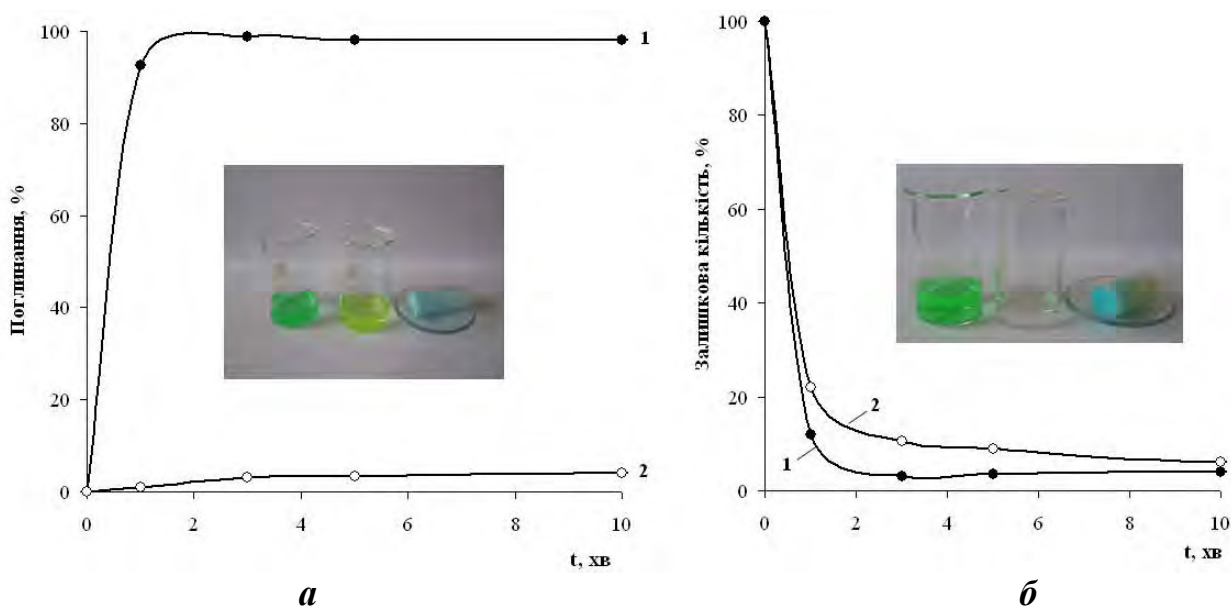


Рис. 7. Ступінь поглинання Метиленового синього (1) та Флуоресцеїну (2) з їх суміші (а) при використанні у якості сорбенту губки на основі ацеталів полівінілового спирту та їх залишкова кількість (б) після поглинання із суміші з використанням гібридного сорбенту (на вставці – зміна забарвлення розчину та сорбенту після одного прокачування протягом 1 хв)

Висновки

Таким чином, було розроблено методи синтезу та досліджено фізико-хімічні властивості (міцність та еластичність, ступінь та швидкість набухання, а також сорбційну здатність) гібридних губчатих матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту з поровим простором, частково просоченим функціональними рН- та термочутливими гідрогелями. Продемонстровано синергетичне покращення властивостей гібридних гідрогелів у порівнянні з компонентами, з яких вони зконструйовані, та перспективність вказаних матеріалів для розділення, вилучення та концентрування барвників із забруднених стічних вод.

Функціоналізація губчатих матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту шляхом інкорпорування рН- та термочутливих компонентів надає додаткові важелі для спрямованого впливу на їх фізико-хімічні параметри загалом і сорбційні властивості зокрема. Можливість здійснення керованих фазових переходів між набухлим та сколапсованим станом дозволяє забезпечувати додаткове концентрування сорбатів, що створює передумови для використання гібридних матеріалів у якості матриць для накопичення і концентрування забруднювачів техногенних вод, перш за все, для проведення аналізу таких вод методами газової та рідинної хроматографії.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lee K., Mooney D.** Hydrogels for tissue engineering. *Chem Rev.* 2001. № 7. P. 1869–1879.
2. **Qiu Y., Park K.** Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Ad Drug Delivery Rev.* 2001. № 3. P. 321–339.
3. **Dong L., Agarwal A., Beebe D., Jiang H.** Adaptive liquid microlenses activated by stimuli responsive hydrogels. *Nature.* 2006. №. 442. P. 551–554.
4. **Discher D., Mooney D., Zandstra P.** Growth factors, matrices, and forces combine and control stem cells. *Science.* 2009. № 324. P. 1673–1677.

5. **Balakrishnan B., Banerjee R.** Biopolymer-based Hydrogels for Cartilage Tissue Engineering. *Chem. Rev.* 2011. № 111. P. 4453–4457.
6. **Calvert P.** Hydrogels for soft machines. *Adv. Mater.* 2009. № 21. P. 743–756.
7. **Lake G., Thomas A.** The strength of highly elastic materials. *Proc R Soc A.* 1967. № 300. P. 108–119.
8. **Jing G., Wang H. et al.** Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect.* 2013. № 416. P. 86–89.
9. **Liu Y., Choi H.** Recent progress in smart polymer composite particles in electric and magnetic fields. *Polym. Int.* 2013. № 62. P. 147.
10. **Rao P., Lo I., Yin K., C.N. Tang S.** Removal of natural organic matter by cationic hydrogel with magnetic properties. *J. Environ. Manage.* 2011. № 92. P. 1690–1695.
11. **Yun J., Jin D., Lee Y., Kim H.** Photocatalytic treatment of acidic waste water by electrospun composite nanofibers of pH-sensitive hydrogel and TiO₂. *Mater. Lett.* 2010. № 64. P. 2431–2434.
12. **Malaviya P., Singh A.** Physicochemical technologies for remediation of chromium-containing waters and wastewaters. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2011. № 41. P. 1111–1172.
13. **Крикля С. О., Самченко Ю. М., Коновалова В. В., Полторацька Т. П., Пасмурцева Н. О., Ульберг З. Р.** Гібридні рН- та термочутливі гідрогелі на основі полівінілового спирту та акрилових мономерів. *Магістеріум. Хімічні науки.* 2016. Вип. 63. С. 20–28.
14. **Samchenko Yu., Ulberg Z., Korotych O.** Multipurpose smart hydrogel systems. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2011. № 168 (1-2). P. 247–262
15. **Kazutoshi Haraguchi, Toru Takehisa, Simon Fan** Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Clay. *Macromolecules.* 2002. № 35. P. 10162–10171.

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

*Надійшло до редакції
10.02.2016*