



УДК 544.723.54, 544.725.2

КИНЕТИКА КОЛЛАПСА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДА, НАПОЛНЕННОГО БЕНТОНИТОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Е. Ситникова^a, И. Илич^b, К.Г. Гусев^a, Р.О. Олехнович^a, М.В. Успенская^a^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация^b Университет Монпелье, Монпелье, 34090, Франция

Адрес для переписки: v.e.sitnikova@gmail.com

Информация о статье

Поступила в редакцию 07.11.16, принята к печати 15.12.16

doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-39-45

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Ситникова В.Е., Илич И., Гусев К.Г., Олехнович Р.О., Успенская М.В. Кинетика коллапса композитов на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида, наполненного бентонитом в водных растворах поливалентных металлов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17. № 1. С. 39–45. doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-39-45

Аннотация

Синтезированы полимерные полиэлектролитные гидрогелевые композиты на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида, наполненные бентонитом с массовой долей от 1 до 5 мас.%. В работе исследована кинетика коллапса гидрогелевых композитов в водных растворах солей поливалентных металлов различной концентрации при постоянной температуре 25 °С. Масса отданной гидрогелями воды в раствор в результате коллапса материала определялась гравиметрическим методом. Было обнаружено, что присутствие бентонита препятствует коллапсу композитов на основе полиэлектролитных гидрогелей в водных растворах электролитов вследствие стерических и электростатических взаимодействий между частицами наполнителя. Было показано, что наиболее точно описывает полученные экспериментальные данные коллапса полимерного гидрогелевого композита в водных растворах поливалентных металлов кинетическая модель Пелега. Продемонстрировано, что как начальная скорость коллапса, так и кинетические константы коллапса и набухания немонотонно зависят от концентрации (ионной силы) электролита в водном растворе. Представлено, что при одинаковой концентрации солей в растворе кинетическая константа коллапса гидрогеля не зависит от радиуса ионов металлов исследуемых солей.

Ключевые слова

коллапс, полиэлектролитные гели, бентонит, полимерные композиты, ионная сила, ионный радиус

COLLAPSE KINETIC OF COMPOSITES BASED ON COPOLYMERS OF ACRYLIC ACID AND ACRYLAMIDE FILLED WITH BENTONITE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYVALENT METALS

V.E. Sitnikova^a, I. Ilic^b, K.G. Gusev^a, R.O. Olekhovich^a, M.V. Uspenskaya^a^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation^b University of Montpellier, Montpellier, 34090, France

Corresponding author: v.e.sitnikova@gmail.com

Article info

Received 07.11.16, accepted 15.12.16

doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-39-45

Article in Russian

For citation: Sitnikova V.E., Ilic I., Gusev K.G., Olekhovich R.O., Uspenskaya M.V. Collapse kinetic of composites based on copolymers of acrylic acid and acrylamide filled with bentonite in aqueous solutions of polyvalent metals. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 39–45. doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-39-45

Abstract

Polymer polyelectrolyte hydrogel composites of acrylic acid and acrylamide copolymer filled with different amounts of bentonite (from 1 to 5 wt.%) were synthesized. Collapse kinetics of hydrogel composites was studied in solutions of different concentrations of polyvalent metal salts at a constant temperature of 25 °C. The mass of water given away from hydrogels into the solution was determined by gravimetric method. It has been found that the presence of bentonite in the polyelectrolyte hydrogel composites prevents to some extent collapse in electrolyte solutions, due to steric and electrostatic interactions between the filler particles. These interactions preclude further collapse of hydrogels. The Peleg's kinetic model, most precisely describing experimental data, was applied to calculation of kinetic constants of polymer hydrogels collapse. It

is shown that the initial collapse rate and the kinetic constant of collapse and swelling depend non-monotonically on the concentration (ionic strength) in the electrolyte solution. At the identical concentration of salts in the solution the kinetic constant of hydrogel collapse is independent of the radius of ions of metals of the studied salts.

Keywords

hydrogel collapse, polymer polyelectrolyte gel, polymer composites, ionic strength, ionic radius

Введение

Полимерные гидрогели представляют собой набухающие в воде редкосшитые полимерные сети с химическими или физическими сшивками, главным и наиболее интересным свойством которых является способность к переходу из свернутого состояния в сильно набухшее, и наоборот (коллапс), в ответ на изменение внешней среды. В заряженных или полиэлектролитных гелях, в отличие от незаряженных, движущей силой набухания является электростатическое отталкивание между зарядами на цепях полимерной цепи. Набухание и коллапс полиэлектролитных гелей могут быть вызваны с помощью таких факторов как изменение pH, ионной силы раствора, температуры, излучения и т.п. [1–4].

Способность полиэлектролитных гелей в ответ на стимулирующий фактор переходить из набухшего состояния в сколлапсированное, и наоборот, может быть использована для различных технологических применений. Например, широко изучено применение полимерных гидрогелей как агентов доставки лекарственных веществ, высвобождающих лекарство в ответ на то или иное воздействие [5–8].

Широко изучены pH-чувствительные гидрогели и их применение, когда влагопоглощающие свойства гидрогеля, имеющего кислотные или основные функциональные группы, зависят от pH среды [9–11]. Менее изучено влияние концентрации соли или ионной силы раствора на набухание и коллапс полиэлектролитных гидрогелей, в частности, акрилатных, хотя этот вопрос является не менее востребованным в свете расширяющихся областей применения этих материалов.

Именно поэтому целью представленной работы является исследование перехода полиэлектролитного гидрогеля и его бентонит-содержащих композитов из набухшего состояния в сколлапсированное при воздействии на них водных растворов солей поливалентных металлов, отличающихся концентрацией и ионной силой.

Описание эксперимента

Полиэлектролитный гидрогель и его композиты синтезированы методом радикальной полимеризации в водном растворе мономеров акриловой кислоты и акриламида (фирма-производитель «Вектрон», ч.д.а.). Полимеризация проводилась при постоянном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 500 об/мин, для этого к 10 мл акриловой кислоты добавляли 3,5 мл дистиллированной воды и нейтрализовали 14 Н раствором гидроксида натрия. Степень нейтрализации составляла 0,8. Затем добавлялось 3 г акриламида и 0,01 г N,N-метиленакриламида (МБА) для увеличения плотности сшивки. Чтобы инициировать процесс полимеризации, добавлялась окислительно-восстановительная система, состоящая из 4 мл 2% водного раствора персульфата аммония и 4 мл 0,5% раствора N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамида. Полимеризация проводилась при температуре 45 °С. Схема строения гидрогеля, наполненного бентонитом, представлена на рис. 1.

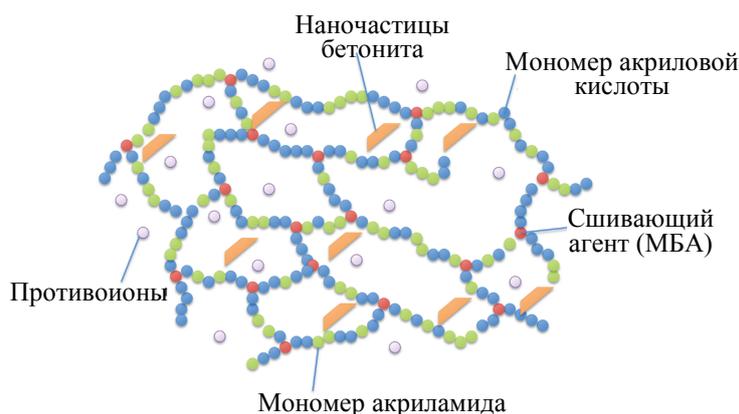


Рис. 1. Схематическое изображение композита полиэлектролитного геля на основе сополимера акриламида и акриловой кислоты, наполненного бентонитом

Эксперименты по кинетике набухания проведены путем погружения сухих гидрогелей известной массы в 100 мл дистиллированной воды при постоянной температуре 25 °С. Для определения степени набухания (Q , г/г) использован гравиметрический метод. Количество поглощенной воды 1 г сухого образца гидрогеля рассчитывалось по формуле (1):

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

где m_0 и m (г) – масса сухого и набухшего образца полимерного материала соответственно; γ – влагосодержание.

Аналогичным образом исследовалась кинетика коллапса гидрогелевых композитов: известное количество гидрогелевого материала, набухшего до равновесной степени в дистиллированной воде, погружали при 25 °С в водные растворы нитратов Cr (III), Ni (II), Co (II), Cu (II) различной ионной силы. Через определенные промежутки времени образцы гидрогелей доставали и взвешивали. Количество отданной в раствор воды характеризуется степенью десорбции Q_{col} , рассчитываемой по формуле (2):

$$Q_{col} = \frac{m_2 - m_0}{m_0}, \quad (2)$$

где m_2 (г) и m_0 (г) – масса набухшего в дистиллированной воде гидрогелевого материала и масса образца в водном растворе солей переходных металлов с различной ионной силой.

Описание кинетики коллапса проводилось с использованием модели Пелега. Для определения констант скорости коллапса материала набухшие гидрогели в дистиллированной воде при 25 °С массой m грамм погружали в растворы различных солей при времени $t = 0$, $Q_t = Q_0$, в момент времени $t > 0$ происходил процесс десорбции, вплоть до коллапса геля, и значение степени набухания Q_t , уменьшаемое во времени, характеризовало массу воды, отдаваемой в раствор гидрогелевым материалом. Расчет проводился по формуле [12]

$$Q_t = Q_0 \pm \frac{t}{k_1 + k_2 t}, \quad (3)$$

где Q_0 – степень набухания при $t = 0$ (г/г); Q – степень набухания в момент времени t (г/г), t – время набухания (мин), k_1 – кинетическая константа модели (мин·г/г) и k_2 – характеристическая константа модели (г/г). В формуле (3) «+» использовался при описании процесса абсорбции, и «-» – при десорбции.

Результаты

Известно, что наибольшая степень набухания полиэлектролитных гидрогелей наблюдается в дистиллированной воде [13]. В этом случае свободные противоионы остаются внутри геля, чтобы нейтрализовать фиксированные заряды на полимерных цепях. Движущей силой процесса набухания является наличие подвижных осмотически активных противоионов. При добавлении соли к системе полимер-раствор ионы диффундируют из водного раствора в полимерную сетку согласно равновесию Доннана. Общая концентрация подвижных ионов в геле все еще выше, чем раньше, но разность между концентрациями ионов внутри и снаружи уменьшается. Следовательно, движущая сила набухания постепенно уменьшается с увеличением концентрации соли (рис. 2, а) [14]. Кроме этого, присутствие ионов поливалентных металлов в водном растворе приводит к сшиванию полимерных цепей, что также сказывается на значениях степеней набухания и ускоряет процесс коллапса полимерного материала.

Как и в случае с дистиллированной водой, набухание акрилового гидрогеля и его композитов с бентонитом практически не зависит от присутствия бентонита в интервале концентрации глины до 5 мас.%. Гидрогель, содержащий 1 мас.% бентонита (рис. 2, б), имеет незначительно более высокую степень набухания, чем гидрогель без наполнителя, в то время как набухание гидрогелей с более высоким содержанием глины несколько ниже, по сравнению с гелями без глины, что объясняется теорией малых добавок.

Отсутствие дополнительного набухания гидрогеля в присутствии бентонита в концентрированных водных растворах поливалентных металлов можно объяснить наличием жестких дополнительных сшивков за счет координационных взаимодействий между поливалентным ионом металла и карбоксилат-звеньями, в результате чего противоионы натрия не могут внести свой вклад в осмотическое давление [15]. Как видно из рис. 2, в, в водных растворах солей поливалентных металлов происходит коллапс гелей с ростом концентрации электролита и уменьшением степени набухания полимерного материала в десятки раз.

В ходе работы были определены по уравнению (3) кинетические константы уравнения Пелега для кривых коллапса акрилового гидрогеля без наполнителя – бентонита в водном растворе нитрата хрома в диапазоне концентраций электролита $0,1-10^{-4}$ М. Как видно из табл. 1, кинетическая константа, которая обратно пропорциональна скорости процесса десорбции ($v = \Delta Q / \Delta t = 1 / (k_2 t^2 + k_1 t)$), растет с уменьшением концентрации раствора соли. Изменение концентрации используемого электролита от $0,1$ до 10^{-4} М приводит к увеличению кинетической константы модели k_1 в 500 раз, а характеристической константы модели k_2 – в 20 раз. Скорость процесса, определяемая на начальном этапе десорбции, уменьшается с понижением концентрации раствора соли (рис. 2, г) и описывается уравнением

$$v = 18,91 \pm 0,19, 78 \pm 1,36 \cdot e^{-x/0,04 \pm 0,02}$$

В ходе работы было также исследовано влияние типа используемого электролита на кинетику коллапса акрилового гидрогеля и его бентонит-содержащих композитов. Кривые коллапса акрилового гидрогеля на основе акриловой кислоты и акриламида (рис. 3, а) и водопоглощающего композита с 5% массовым наполнением бентонита (рис. 3, б) в водных растворах нитратов хрома, никеля, меди и кобальта одинаковой концентрации 1 М представлены на рис. 3.

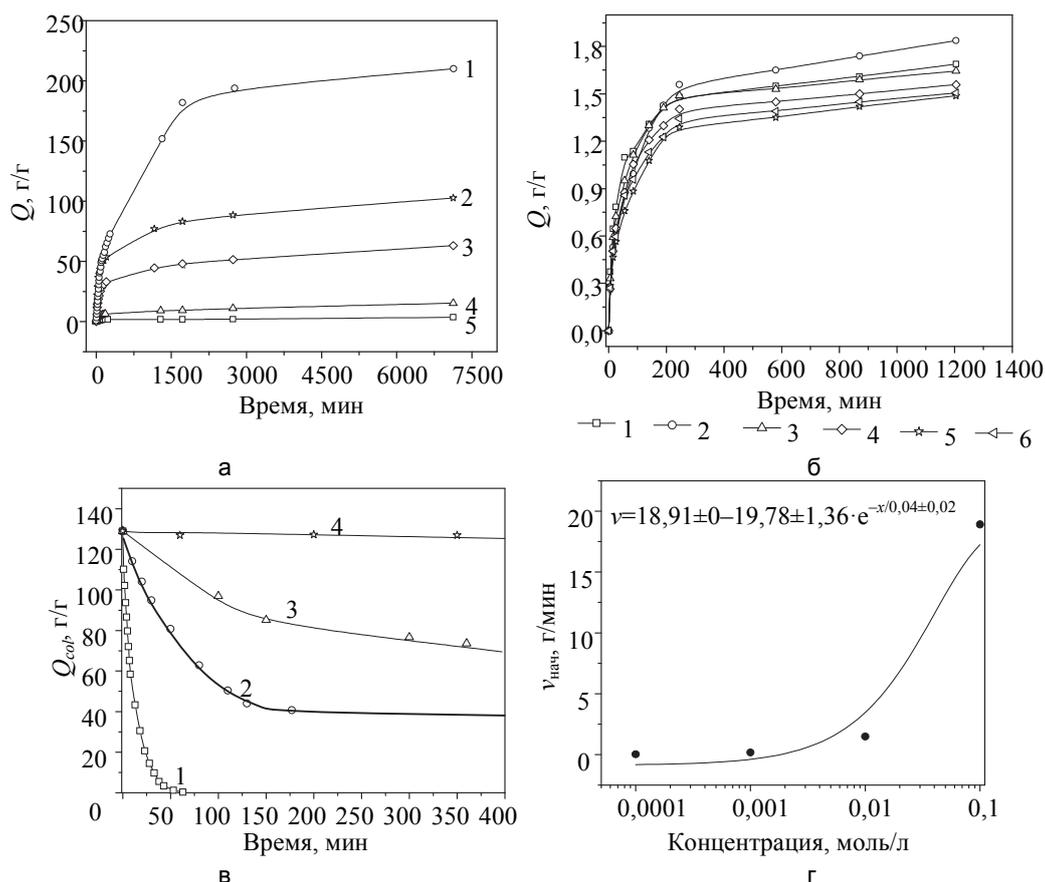


Рис. 2. Кривые набухания гидрогеля на основе акриловой кислоты и акриламида в дистиллированной воде (1), в растворе $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$: 10^{-4} М (2), 10^{-3} М (3), 10^{-2} М (4), 0,1 М (5) (а); кривые набухания в растворе $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ концентрацией 0,1 М гидрогеля (1) и композитов на основе акриловой кислоты и акриламида с наполнением: 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) и 5% (6) (б); кривые коллапса гидрогеля в растворе $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$: 0,1 М (1), 10^{-2} М (2), 10^{-3} М (3), 10^{-4} М (4) (в); зависимость начальной скорости ($v_{\text{нач}}$) коллапса от концентрации раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (г)

Константы модели Пелега	Концентрация раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, моль/л			
	0,1	0,01	0,001	0,0001
k_1 , мин·г/г	0,04921	0,60722	1,87596	20,56662
k_2 , г/г	0,00822	0,00782	0,01284	0,15572
R^2	0,98349	0,99848	0,9887	0,97883
Скорость на начальном этапе, г/мин	18,90941	1,4872	0,17454	0,03352

Таблица 1. Константы модели Пелега для кривых коллапса в водных растворах нитрата хрома

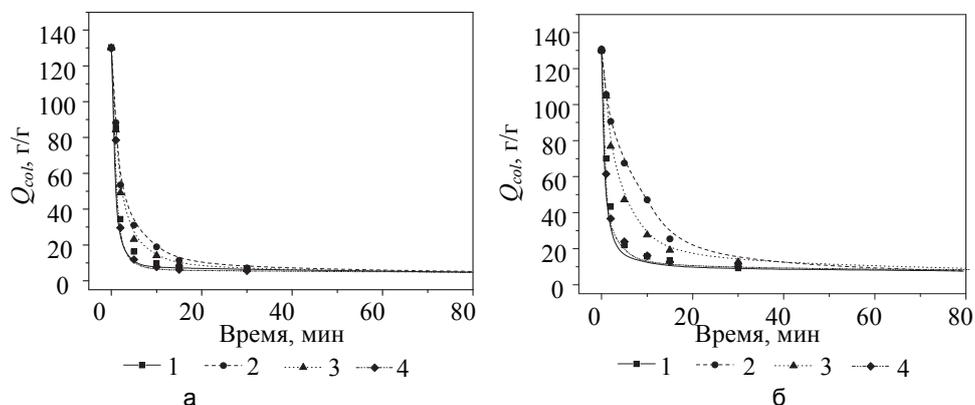


Рис. 3. Кривые коллапса гидрогеля на основе акриловой кислоты и акриламида (а) и его композита с 5% наполнением бентонита (б) в водных растворах концентрацией 1 М солей: Cr (1), Ni (2), Co (3), Cu (4)

Как отмечалось ранее, увеличение доли соли в растворе до 1 М приводит к коллапсу полиэлектролитного материала на основе акриловой кислоты и акриламида с бентонитом и без него. Однако можно отметить, что присутствие бентонита в полиэлектролитных гидрогелевых композитах до некоторой степени препятствует коллапсу, уменьшая скорость десорбции (рис. 3, 4). Этот эффект наиболее характерен для полимерных гидрогелей с более высоким содержанием бентонита, до 5 мас.%. Рис. 3 показывает, что кривые коллапса имеют более крутой спуск для ненаполненного гидрогеля, чем для полимерного композита с 5 мас.% бентонита. Вероятное объяснение состоит в том, что пространственные взаимодействия между пластинами бентонита исключают дальнейший коллапс гелей.

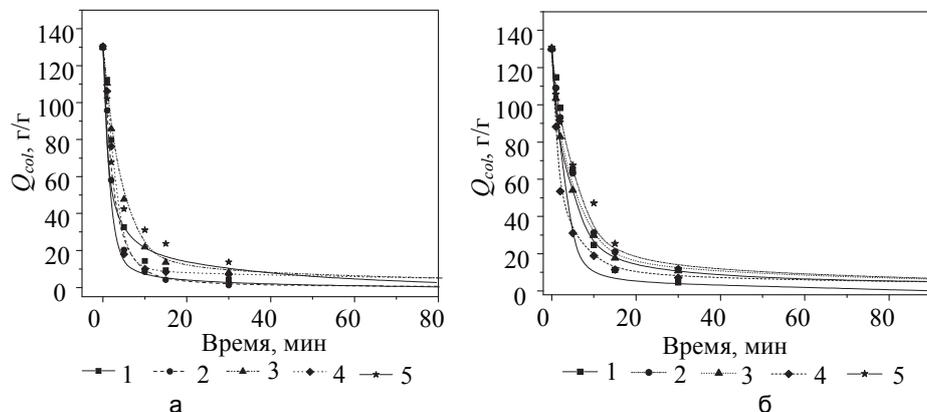


Рис. 4. Кривые коллапса композитов на основе акриловой кислоты и акриламида с различным содержанием бентонита: 0% (1), 1% (2), 2% (3), 4% (4), 5% (5) в соли меди (а) и никеля (б)

Из рис. 4 также видно, что наличие наночастиц бентонита в составе полиэлектролитного гидрогеля приводит к повышенному в 1,5–2 раза влагосодержанию материалов после коллапса. При этом количество растворителя – воды, удерживаемой полимерным гелем в связанном состоянии, в сколлапсированном состоянии материала увеличивается с ростом процента наполнения бентонита. Это может объясняться как стерическим взаимодействием между частицами наноглины, так и нарушением однородности полимерной сети, предотвращающим коллапс акриловых гидрогелевых композитов.

Ион металла	Радиус иона, нм [16]	Процентное содержание бентонита в гидрогеле, мас.%					
			0	1	2	4	5
Cr ³⁺	0,065	k_1	0,02057	0,01309	0,00847	0,02956	0,03585
		k_2	0,00681	0,00721	0,00792	0,00699	0,00749
		R^2	0,9769	0,9499	0,99477	0,99763	0,99264
Ni ²⁺	0,074	k_1	0,03245	0,01544	0,02961	0,04049	0,05791
		k_2	0,00796	0,00745	0,00732	0,00707	0,00528
		R^2	0,99776	0,9865	0,99882	0,9992	0,99558
Co ²⁺	0,078	k_1	0,01342	0,03316	0,02997	0,04613	0,06063
		k_2	0,0074	0,00784	0,00712	0,00954	0,01066
		R^2	0,98505	0,99866	0,98882	0,99132	0,99094
Cu ²⁺	0,101	k_1	0,01065	0,00946	0,00633	0,01571	0,01912
		k_2	0,00732	0,00732	0,00804	0,00712	0,00907
		R^2	0,94945	0,96854	0,99458	0,97899	0,98518

Таблица 2. Константы скорости коллапса, рассчитанные по модели Пелега

В табл. 2 представлены кинетические константы модели Пелега, рассчитанные по уравнению (3) для кривых десорбции ненаполненного гидрогеля и его композитов с бентонитом в водных растворах нитратов поливалентных металлов концентрацией 1 М. Как видно из таблицы, при одинаковой концентрации солей в растворе кинетическая константа коллапса гидрогеля в среднем не зависит от радиуса ионов металлов исследуемых солей.

Заключение

В ходе работы были исследованы явления набухания и коллапса гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты и его бентонит-содержащих композитов в водных растворах солей поливалентных металлов. Природа ионов исследуемых электролитов незначительно влияет на свойства набухания и десорбции полиэлектролитных композитов. Однако наличие нанонаполнителя – бентонита в полимерных акриловых гелях в концентрации до 5 мас.% приводит к увеличению влагосодержания материала в сколлапсированном состоянии и уменьшению скорости десорбции материала. Для описания кинетических

зависимостей процессов была использована кинетическая модель Пелега. Проведенные исследования говорят о перспективности использования полимерных композитов на основе акрилового гидрогеля и наночастиц бентонита в качестве сенсорных материалов для определения ионов поливалентных металлов в водных растворах.

Литература

1. Chiu H.-C., Lin Y.-F., Hsu Y.-H. Effects of acrylic acid on preparation and swelling properties of pH-sensitive dextran hydrogels // *Biomaterials*. 2002. V. 23. N 4. P. 1103–1112. doi: 10.1016/S0142-9612(01)00222-8
2. Eichenbaum G.M., Kiser P.F., Simon S.A., Needham D. pH and ion-triggered volume response of anionic hydrogel microspheres // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 5084–5093. doi: 10.1021/ma970897t
3. De S.K., Aluru N.R., Johnson B., Crone W.C., Beebe D.J., Moore J. Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: models, experiments, and simulations // *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2002. V. 11. N 5. P. 544–555. doi: 10.1109/JMEMS.2002.803281
4. Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A. Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel // *Journal of Controlled Release*. 2002. V. 80. N1–3. P. 247–257. doi: 10.1016/S0168-3659(02)00032-9
5. Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2001. V. 53. N 3. P. 321–339. doi: 10.1016/S0169-409X(01)00203-4
6. Kikuchi A., Okano T. Pulsatile drug release control using hydrogels // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2002. V. 54. N 1. P. 53–77. doi: 10.1016/S0169-409X(01)00243-5
7. Giang Phan V.H., Thambi T., Duong H.T.T., Lee D.S. Poly(amino carbonate urethane)-based biodegradable, temperature and pH-sensitive injectable hydrogels for sustained human growth hormone delivery // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. Art. 29978. doi: 10.1038/srep29978
8. Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2012. V. 64. P. 49–60. doi: 10.1016/j.addr.2012.09.024
9. Мочалова А.Е., Будруев А.В., Олейник А.В., Смирнова Л.А. Термо- и pH-чувствительные гидрогели на основе хитозана, полученные с использованием диазида терефталевой кислоты // *Перспективные материалы*. 2009. №5. С. 61–65.
10. Ельашевич Г.К., Смирнов М.А. Новые pH-чувствительные и электроактивные композиционные системы, содержащие гидрогели и проводящие полимеры на пористой матрице // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2012. Т. 54. № 11. С. 1675–1684.
11. Soleimani F., Sadeghi M. Synthesis of pH-sensitive hydrogel based on starch-polyacrylate superabsorbent // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2012. V. 3. P. 310–314. doi: 10.4236/jbnb.2012.322038
12. Peleg M. An empirical model for the description of moisture sorption curves // *Journal of Food Science*. 1988. V. 53. N 4. P. 1216–1217. doi: 10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x
13. Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J. Swelling and elastic properties of polyelectrolyte gels // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 197–210. doi: 10.1021/ma00105a026
14. Horkay F., Tasaki I., Basser P.J. Osmotic swelling of polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions // *Biomacromolecules*. 2000. V. 1. N 1. P. 84–90. doi: 10.1021/bm9905031
15. Churochkina N.A., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R. Swelling and collapse of the gel composites based on neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels containing Namontmorillonite // *Polymer Gels and Networks*. 1998. V. 6. P. 205–215. doi: 10.1016/S0966-7822(97)00014-2
16. Равдель А.А., Пономарева А.М. *Краткий справочник физико-химических величин*. СПб.: Специальная Литература, 1998. 232 с.

Авторы

Ситникова Вера Евгеньевна – кандидат химических наук, инженер-исследователь, Университет ИТМО, Санкт-Петербург,

References

1. Chiu H.-C., Lin Y.-F., Hsu Y.-H. Effects of acrylic acid on preparation and swelling properties of pH-sensitive dextran hydrogels. *Biomaterials*, 2002, vol. 23, no. 4, pp. 1103–1112. doi: 10.1016/S0142-9612(01)00222-8
2. Eichenbaum G.M., Kiser P.F., Simon S.A., Needham D. pH and ion-triggered volume response of anionic hydrogel microspheres. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, pp. 5084–5093. doi: 10.1021/ma970897t
3. De S.K., Aluru N.R., Johnson B., Crone W.C., Beebe D.J., Moore J. Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: models, experiments, and simulations. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2002, vol. 11, no. 5, pp. 544–555. doi: 10.1109/JMEMS.2002.803281
4. Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A. Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel. *Journal of Controlled Release*, 2002, vol. 80, no.1–3, pp. 247–257. doi: 10.1016/S0168-3659(02)00032-9
5. Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advances Drug Delivery Reviews*, 2001, vol. 53, no. 3, pp. 321–339. doi: 10.1016/S0169-409X(01)00203-4
6. Kikuchi A., Okano T. Pulsatile drug release control using hydrogels. *Advances Drug Delivery Reviews*, 2002, vol. 54, no. 1, pp. 53–77. doi: 10.1016/S0169-409X(01)00243-5
7. Giang Phan V.H., Thambi T., Duong H.T.T., Lee D.S. Poly(amino carbonate urethane)-based biodegradable, temperature and pH-sensitive injectable hydrogels for sustained human growth hormone delivery. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. 29978. doi: 10.1038/srep29978
8. Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2012, vol. 64, pp. 49–60. doi: 10.1016/j.addr.2012.09.024
9. Mochalova A.E., Budruiev A.V., Oleinik A.V., Smirnova L.A. Thermo and pH-sensitive hydrogels on chitosan base, obtained with use of diazide of terephthalic acid. *Perspektivnye Materialy*, 2009, no. 5, pp. 61–65. (in Russian).
10. Elyashevich G.K., Smirnov M.A. New pH-responsive and electroactive composite systems containing hydrogels and conducting polymers on a porous matrix. *Polymer Science. Series A*, 2012, vol. 54, no. 11, pp. 900–908. doi: 10.1134/S0965545X12110028
11. Soleimani F., Sadeghi M. Synthesis of pH-sensitive hydrogel based on starch-polyacrylate superabsorbent. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2012, vol. 3, pp. 310–314. doi: 10.4236/jbnb.2012.322038
12. Peleg M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 1988, vol. 53, no. 4, pp. 1216–1217. doi: 10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x
13. Skouri R., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J. Swelling and elastic properties of polyelectrolyte gels. *Macromolecules*, 1995, vol. 28, pp. 197–210. doi: 10.1021/ma00105a026
14. Horkay F., Tasaki I., Basser P.J. Osmotic swelling of polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions. *Biomacromolecules*, 2000, vol. 1, no. 1, pp. 84–90. doi: 10.1021/bm9905031
15. Churochkina N.A., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R. Swelling and collapse of the gel composites based on neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels containing Namontmorillonite. *Polymer Gels and Networks*, 1998, vol. 6, pp. 205–215. doi: 10.1016/S0966-7822(97)00014-2
16. Ravdel' A.A., Ponomareva A.M. *Short Guide of Physical and Chemical Values*. St. Petersburg, Spetsial'naya Literatura Publ., 1998, 232 p. (in Russian).

Authors

Vera E. Sitnikova – PhD, research engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, v.e.sitnikova@gmail.com

197101, Российская Федерация, v.e.sitnikova@gmail.com

Илич Исидора – студент, Университет Монпелье, Монпелье, 34090, Франция, isidora96@hotmail.fr

Гусев Константин Геннадьевич – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, zlobnodobrij@mail.ru

Олехнович Роман Олегович – кандидат технических наук, доцент, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, r.o.olekhnovich@mail.ru

Успенская Майя Валерьевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, mv_uspenskaya@corp.ifmo.ru

Isidora Ilic – student, University of Montpellier, Montpellier, 34090, France, isidora96@hotmail.fr

Konstantin G. Gusev – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, zlobnodobrij@mail.ru

Roman O. Olekhnovich – PhD, Associate professor, Associate professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, r.o.olekhnovich@mail.ru

Maya V. Uspenskaya – D.Sc., Full Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, mv_uspenskaya@corp.ifmo.ru