

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ

© 2004 г. В. В. Лопатин*, А. А. Аскадский**, В. Г. Васильев**, Е. А. Курская**

*Федеральное Государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт резиновых и латексных изделий”
107564 Москва, Краснобогатырская ул., 42

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 29.09.2003 г.
Принята в печать 09.02.2004 г.

Изучены механические релаксационные свойства полиакриламидных гидрогелей, применяемых в медицине, в зависимости от предыстории их приготовления. Рассмотрены процессы релаксации напряжения и ползучести при одноосном сжатии цилиндрических образцов гелей, а также при пенетрации пуансона со сферическим индентором. Для аппроксимации кривых релаксации напряжения и ползучести применены новые ядра релаксации, основанные на анализе производства энтропии системы в ходе релаксационного процесса. Найдено, что в результате первичного γ -облучения исходных гелей квазивновесный модуль высокой эластичности повышается, а квазивновесная податливость снижается; при дальнейшей обработке в автоклаве при 120°C наблюдается обратная картина. Повторное γ -облучение гелей после автоклавирования, необходимого для их стерилизации, вновь приводит к заметному увеличению модуля и снижению податливости. Механизм релаксационных процессов связывается с лимитирующей стадией физического взаимодействия релаксаторов, представляющих собой различные микронеоднородности в материале.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные гидрогели на основе полиакриламида, сшитого небольшим количеством бифункционального соединения, находят широкое применение как в сельском хозяйстве, так и в медицине [1–10]. Такие параметры, как степень сшивки, средняя молекулярная масса линейных фрагментов между узлами сетки, концентрация цепей в единице объема определяются на основе измерений равновесного модуля упругости [11–19], и что особенно удобно в случае гидрогелей – по равновесной степени набухания [1, 20, 21]. Используются также результаты исследования упругих свойств гелей методом динамического светорассеяния [22].

Среди водосодержащих полимерных гелей наиболее детально изучены гидрогели на основе сополимера акриламида с бифункциональными соединениями, которые вводятся в небольшом количестве в реакционную смесь для образования полимерной сетки. Имеется много работ, в

которых полиакриламид и гели на его основе получают γ -излучением [23–31].

Следует отметить, что в литературе релаксационным свойствам гидрогелей на основе полиакриламида удалено мало внимания, хотя в работе [32] проведено теоретическое исследование процесса набухания, который связан с релаксационными явлениями, а именно с кооперативной диффузией сегментов цепей в объеме геля. Между тем, релаксационные свойства важны с точки зрения использования гелей на практике. Особенно важно оценивать способность к релаксационным процессам для гелей, применяемых в медицине, в частности при контурной пластике мягких тканей и лицевой пластике. В данной работе такое исследование проведено для гидрогелей на основе сшитого полиакриламида, сформированных при разных режимах обработки, связанных с процессами получения и стерилизации гелей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для испытаний готовили следующим образом.

Образец 1. Готовили навеску (г): акриламид – 3.8, N,N'-метиленбисакриламид – 0.032, персульфат аммония – 0.054. Использовали продукты фирмы “Aldrich”. Навеску растворяли в 107 мл дистиллированной воды при 40–50°C в такой последовательности: сначала акриламид, затем N,N'-метиленбисакриламид, затем персульфат аммония. Раствор фильтровали на воронке Бюхнера через полимерный фильтр с размером пор 45 мкм и разливали по флаконам емкостью 20 мл на высоту 10 мм. Флаконы плотно закрывали резиновыми пробками и закатывали жестяными крышками. После этого их помещали в воздушный термостат и выдерживали при $70 \pm 4^\circ\text{C}$ в течение 18 ч. По окончании термостатирования гель во флаконах облучали на γ -установке “Исследователь”. Доза облучения составляла 0.5 Мрад.

Образец 2. Готовили так же, как и образец 1. Затем вскрывали флаконы и промывали гель дистиллированной водой. Флаконы заполняли водой и выдерживали 10 мин, затем воду сливали. Объемное соотношение вода : гель составляло 1 : 4; промывку проводили 2 раза. Затем флаконы укупоривали и облучали на γ -установке дозой 0.5 Мрад (общая доза облучения для образца 2 составляла 1 Мрад). Следует заметить, что за 10 мин выдержки в воде полная замена воды в геле на новую не происходит, но в результате такой обработки можно избавится от остаточных мономеров (акриламида и N,N'-метиленбисакриламида), что важно для медицинских целей.

Образец 3. Готовили так же, как и образец 2, но после облучения флаконы стерилизовали при 120°C в течение 40 мин при избыточном давлении 1.2 атм.

Образец 4. Готовили так же, как и образец 3. После стерилизации гель облучали на γ -установке дополнительно дозой 1 Мрад (общая доза облучения для образца 4 составляла 2 Мрад).

Эксперименты по ползучести и релаксации напряжения проводили двумя способами. В первом случае величину ползучести образцов определяли с помощью модифицированных весов Каргина методом одноосного сжатия. Использовали аналитические весы, на одно коромысло которых прикреплялся пuhanсон, представляющий собой плоскую пластинку. Пластина передавала нагрузку на образец при снятии с чаши весов груза весом 2 г. Образцы имели вид таблеток диамет-

ром 20 и высотой 8 мм. Точность измерения деформации составляла 0.01 мм, что соответствовало относительной деформации, равной 0.125%. Опыты проводили в течение 3 ч с автоматической записью деформации. Величину релаксации напряжения определяли с помощью динамометра типа Поляни в режиме одноосного сжатия при постоянной деформации, равной для всех образцов 4.7%. Эта “мгновенная” деформация задавалась со скоростью 0.0075 мм/с. При измерениях релаксации напряжения и ползучести для предотвращения прилипания образцов их поверхности смазывали кремнийорганической жидкостью.

В другой серии опытов ползучесть и релаксацию напряжения также измеряли на модифицированных весах Каргина, но деформирование и нагружение осуществляли вдавливанием индентора с шарообразным наконечником диаметром 2 мм. Нагружение проводили снятием груза с чаши весов. В этом случае расчет модуля упругости E проводили по формуле [33, 34]

$$E = \frac{3}{16} \frac{3F}{h^{3/2} R^{1/2}},$$

где h – глубина внедрения сферического индентора радиуса R в плоскую поверхность образца, F – сила вдавливания.

Давление в центре площади контакта составляет

$$P_m = \frac{3F}{2\pi r^2}$$

(r – радиус вдавливания, $r = \sqrt{2Rh}$). Эти соотношения справедливы при условии, что высота образца по крайней мере в 5 раз больше радиуса сферического индентора.

Модуль E связан с податливостью J обратной зависимостью

$$J = 1/E$$

МЕТОДИКА РАСЧЕТА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ГЕЛЕЙ

Параметры гидрогелей рассчитывали по данным о релаксации напряжения и ползучести с привлечением наследственной теории Больцмана

на–Вольтерры. К настоящему времени для описания процессов релаксации напряжения и ползучести предложены [35, 36] различные варианты ядер, входящих в уравнение Больцмана–Вольтерры. Ядра содержат три или четыре параметра, причем, как правило, имеют дробную степень времени, поскольку только в этом случае возможно описание экспериментальных данных с хорошим приближением.

Анализ существующих ядер показывает, что при надлежащем выборе параметров они передают ход релаксационных процессов с достаточной точностью, однако параметры ядер не имеют ясного физического смысла. В связи с этим в работах [18, 19, 37] предложен подход к построению ядер релаксации, основанный на рассмотрении термодинамических функций и их изменений в ходе релаксационного процесса. Основная идея этого подхода заключается в том, что процесс релаксации напряжения или ползучести происходит в результате взаимодействия и диффузии кинетических единиц – релаксаторов. Релаксаторами могут быть различные атомные группы, повторяющиеся звенья, более крупные фрагменты макромолекул и их сегменты. К релаксаторам относятся также отдельные элементы свободного (в данном случае – “пустого”) объема¹, т.е. микропоры, концентраторы напряжения и т. д. Эти микропоры могут, взаимодействуя друг с другом, сливаться, перестраиваться и дифундировать в полимерном материале в процессе релаксации или ползучести, образуя такую структуру, которая способствует снижению релаксирующего напряжения. Процесс преобразования исходной микропористой структуры в новую равновесную структуру в ходе релаксации напряжения детально изучен в работах [38, 39] методом аннигиляции позитронов. Такой процесс хорошо фиксируется в рабочей ячейке спектрометра, снабженной устройством для измерения релаксации напряжения.

Если сказанное выше справедливо, то полимерный материал можно рассматривать как состоящий из релаксаторов и нерелаксаторов, причем после “мгновенного” задания деформации подавляющая часть материала состоит из релаксаторов, взаимодействующих между собой с образованием нерелаксирующего материала. Воз-

никновение кинетических элементов двух сортов (релаксаторов и нерелаксаторов) и их диффузия в материале приводят к производству энтропии системы, которая возрастает в ходе релаксации напряжения.

Производство энтропии (или скорость возникновения энтропии) определяется выражением $\frac{dS}{dt} \frac{1}{V}$, где S – энтропия, t – время, V – объем систе-

мы. Ядра релаксации получены [18, 19, 37] при допущении, что движущей силой процесса является производство энтропии системы (образца), которая возрастает в процессе релаксации напряжения до максимального значения. Рассматривая энтропию смешения двух типов кинетических единиц – релаксаторов и нерелаксаторов, получаем

$$S = k_B \ln \frac{m^*!}{(\alpha m^*)![(1-\alpha)m^*]!}, \quad (1)$$

где k_B – константа Больцмана, m^* – общее число кинетических единиц (в нашем случае релаксаторов и нерелаксаторов в единице объема), α – доля релаксаторов от общего числа кинетических единиц.

Из выражения (1) следует

$$S = -k_B m^* [\alpha \ln \alpha + (1-\alpha) \ln (1-\alpha)] \quad (2)$$

Величина α меняется со временем t от 1 до 0.5, так как при $\alpha = 0.5$ энтропия смешения принимает максимальное значение.

В работе [37] сделано предположение, что ядро в уравнении Больцмана–Вольтерры связано с энтропией обратной зависимостью

$$T(\tau) = S_0 \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_{\max}} \right) \int_0^\infty T^*(\tau) d\tau \quad (3)$$

Здесь $T^*(\tau)$ – переменная часть ядра.

Подставляя в формулу (3) выражение (2), имеем

$$T(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m^*} \left[\frac{1}{\alpha \ln \alpha + (1-\alpha) \ln (1-\alpha)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right], \quad (4)$$

$$\text{где } m^* = m^* \int_0^\infty T^*(\tau) d\tau.$$

¹ “Пустой” объем – это разность между объемом тела и вандерваальсовым объемом атомов, из которых построено данное тело.

Чтобы описать зависимость α от τ , нужно рассмотреть возможные механизмы релаксационного процесса. Как было отмечено выше, изменение α со временем τ может быть обусловлено двумя причинами: взаимодействием релаксаторов с переходом их в нерелаксаторы и диффузией кинетических единиц. Кратко рассмотрим эти причины и возникающие из них следствия.

Поскольку процесс взаимодействия релаксаторов является сложным, его естественно описывать уравнением реакции n -го порядка. Если при обычной химической реакции третий порядок наблюдается редко (так как это требует активного соударения сразу трех молекул), то в данном случае релаксаторы “конденсированы” в образце, и элементарный акт их физического взаимодействия может включать сразу несколько релаксаторов (например, слияние нескольких микрополосей в одну). При этом порядок реакции может быть и дробным. Для такого случая действительное кинетическое уравнение

$$\frac{dc}{d\tau} = kc^n \quad (5)$$

(k – константа скорости реакции, c – концентрация).

Интегрируя выражение (5) от $\tau = 0$ до τ , получаем

$$c = \frac{c_0}{[1 + c_0^{n-1}(n-1)k\tau]^{\frac{1}{n-1}}} \quad (6)$$

Здесь c_0 – начальная концентрация релаксаторов любого типа (для простоты принято, что эти концентрации равны для разных типов релаксаторов). Тогда

$$\alpha = \frac{c}{c_0} = \frac{1}{(1 + k^*\tau/\beta)^{\beta}}, \quad (7)$$

где $k^* = k^{n-1}$, $\beta = \frac{1}{n-1}$, n – порядок реакции.

Рассмотрим теперь диффузионный механизм релаксации. Процесс диффузии проанализирован в работе [40] путем анализа случайного блуждания диффундирующих единиц на решетке. Оказалось, что доля мест, занимаемых ими на решетке к моменту времени τ , а следовательно, и доля не-

релаксаторов $(1 - \alpha)$ определяется соотношением [40]

$$(1 - \alpha) = a\tau^{b/2} \quad (8)$$

($0 < b < 1$, a – константа).

При $b = 1$ соотношение (8) соответствует фикновской диффузии

$$1 - \alpha = \frac{4}{l} \left(\frac{D\tau}{\pi} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Здесь l – размер образца, D – коэффициент диффузии.

Подставляя соотношение (8) в выражение (4), получаем

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \times \left[\frac{1}{a\tau^\gamma \ln a\tau^\gamma + (1 - a\tau^\gamma) \ln(1 - a\tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right] \quad (10)$$

($\gamma = b/2$).

Функция $T_2(\tau)$ имеет физический смысл только при условии, что $a\tau^\gamma \leq 0.5$. Ядро (10) содержит три параметра: $A = \frac{S_0}{k_B m}$, a и γ . Оно представляет собой функцию со слабой особенностью при $\tau = 0$.

Ядра (10) и (4) позволяют описывать процессы релаксации напряжения и ползучести с большой точностью, что проверено на многочисленных объектах [41], а также оценивать физические параметры материала – величину $A = m^*/S_0$, пропорциональную количеству неоднородностей в материале, k^* , n , γ , a , $\sigma_0(E_0)$, $\sigma_\infty(E_\infty)$, $\varepsilon_0(J_0)$, $\varepsilon_\infty(J_\infty)$, где σ_0 – начальное напряжение, возникающее после “мгновенного” задания деформации; E_0 – мгновенный модуль упругости, σ_∞ – равновесное напряжение, устанавливающееся при $t \rightarrow \infty$; E_∞ – равновесный модуль упругости; ε_0 – упругая деформация, развивающаяся при “мгновенном” нагружении; J_0 – упругая податливость, ε_∞ – равновесная деформация, развивающаяся при $t \rightarrow \infty$; J_∞ – равновесная податливость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала результаты измерений релаксации напряжения и ползучести. На рис. 1

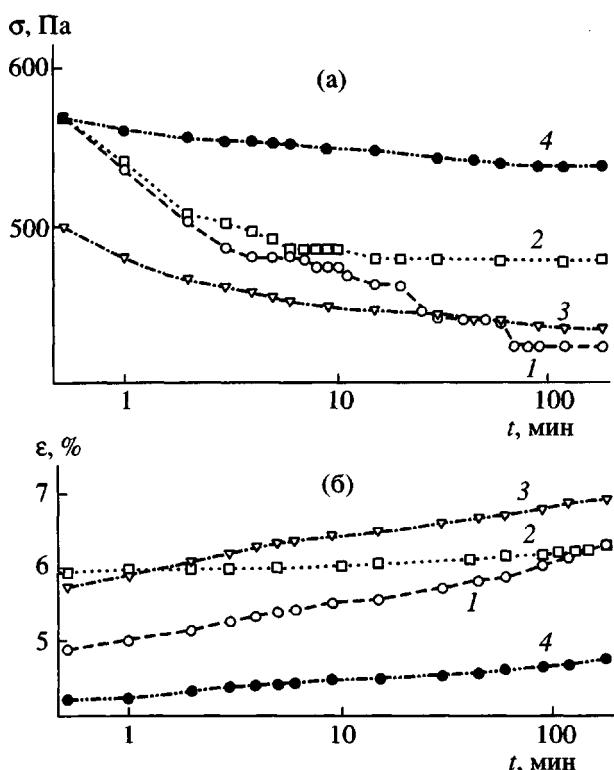


Рис. 1. Кривые релаксации напряжения (а) и ползучести (б) в условиях одноосного сжатия. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1–3.

представлены кривые релаксации напряжения и ползучести, полученные при одноосном сжатии. Из рис. 1а видно, что образец 1 имеет наибольшую способность к релаксации напряжения, так как релаксирующее напряжение в нем снижается в большей степени, чем для всех других образцов. При этом отчетливо видна тенденция к ступенчатой релаксации. При промывке и дополнительном γ -облучении образца 1 глубина релаксации заметно снижается (рис. 1а, кривая 2), что связано с небольшой дополнительной сшивкой. После автоклавирования при повышенной температуре гель становится более податливым (рис. 1, кривые 3), релаксация напряжения проходит более глубоко, а ползучесть развивается в большей степени, чем для всех других образцов. Наконец, при дополнительном γ -облучении гель (образец 4) обнаруживает наименьшую способность к релаксации напряжения и ползучести (рис. 1, кривые 4).

Аналогичные результаты получены и при испытаниях по вдавливанию индентора. В качестве примера на рис. 2 приведена кривая ползучести для образца 1. Тенденция в изменении релаксаци-

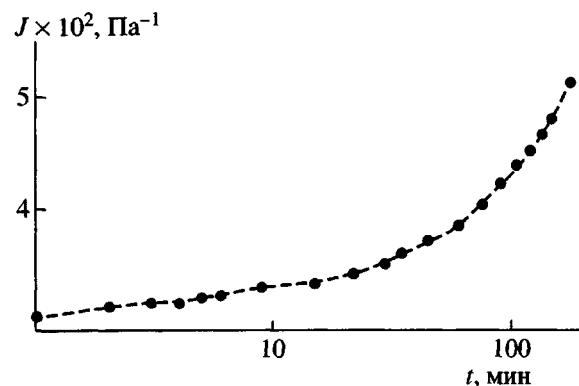


Рис. 2. Кривая ползучести для образца 1 (табл. 1–3), полученная при вдавливании индентора.

онных свойств гелей в зависимости от способа их получения сохраняется и при таком виде испытаний.

Для предварительного анализа параметров релаксационных процессов в табл. 1 приведены характерные константы, найденные непосредственно из данных экспериментов по релаксации напряжения и ползучести. Эти константы следующие: σ_0 и ε_0 – напряжение и деформация, развивающиеся в геле непосредственно после “мгновенного” задания деформации или напряжения, σ_{180} и ε_{180} – напряжение и деформация, которые развиваются в геле за 180 мин; ε_0 отсчитывалась за время 10^{-3} мин.

Величину B , характеризующую относительный спад напряжения в ходе релаксационного процесса, рассчитывали по формуле

$$B = \frac{\sigma_0 - \sigma_{180}}{\sigma_{180}},$$

а величину C , характеризующую относительную ползучесть, определяли как

Таблица 1. Параметры релаксационных процессов, найденные непосредственно из экспериментальных кривых ползучести и релаксации напряжения

Образец, №	σ_0 , Па	σ_{180} , Па	ε_0 , %	ε_{180} , %	B	C
1	810	427	4.76	6.37	0.473	0.253
2	756	482	5.78	6.35	0.362	0.090
3	719	438	5.219	6.973	0.391	0.252
4	613	541.5	4.025	4.83	0.117	0.167

Таблица 2. Параметры процесса релаксации напряжения, найденные аппроксимацией*

Образец, №	E_0 , Па	E_∞ , Па	r		k^* , мин $^{-1}$	β	$A_1 \times 10^{-23}$, град/м 3 Дж
			$T_1(\tau)$	$T_2(\tau)$			
1	17320	9254	0.98	0.89	0.1	0.2	1.564
2	19680	10277	1.00	0.72	0.1	0.6	1.515
3	14020	9425	0.98	0.85	0.1	0.3	2.208
4	12770	11520	0.98	0.94	0.01	0.4	7.451

* Для ядра $T_1(\tau)$.

$$C = \frac{\varepsilon_{180} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{180}}$$

Из табл. 1 видно, что наименьшее релаксирующее напряжение σ_{180} имеют образцы 1 и 3, а наибольшее – образец 4. Соответственно для образца 4 наблюдается наименьший относительный спад напряжения, т.е. этот образец наиболее упругий и способен сохранять наибольшие напряжения при действии постоянной деформации. То же самое видно при анализе параметров ползучести. Наибольшую ползучесть при 180 мин обнаруживают образцы 1 и 3, а наименьшую ползучесть – образец 4. Таким образом, процедура дополнительного γ -облучения позволяет устранить снижение релаксирующего модуля и увеличение податливости, которые являются следствием автоклавирования, необходимого для стерилизации.

Теперь проанализируем физические параметры гелей, определенные аппроксимацией кривых релаксации напряжения и ползучести. В табл. 2 показаны результаты аппроксимации кривых релаксации напряжения для всех четырех образцов. Аппроксимацию проводили с помощью компьютера по программе, детально изложенной в работах [18, 19]. Из табл. 2 видно, что коэффициент корреляции r приближается к единице при использовании ядра $T_1(\tau)$ и существенно меньше единицы для ядра $T_2(\tau)$. Это означает, что лимитирующей стадией процесса релаксации для исследованных гидрогелей является скорость взаимодействия релаксаторов, а диффузия образовавшихся продуктов взаимодействия (нерелаксаторов) проходит с большей скоростью и не контролирует общий процесс релаксации. Это вполне естественно, поскольку вязкость гидрогелей невелика по сравнению с вязкостью твердых полимеров, и диффузия в них проходит с большой скоростью.

Начальный модуль упругости E_0 при радиационной обработке образца 1 увеличивается, что связано с постполимеризацией и дополнительной сшивкой (образец 2), но падает при автоклавировании (образец 3).

Вообще говоря, аппроксимация релаксационных кривых в области малых времен не всегда корректна по ряду причин. Во-первых, полученные в ее результате величины E_0 зависят от типа ядра релаксации. Во-вторых, поскольку деформация задается не мгновенно, а с какой-то скоростью, то начальный участок релаксационной кривой всегда искажается, и проведенная по нему аппроксимация, а также значения E_0 , недостаточно адекватно отражают действительность. Следует отметить, что детальный анализ влияния скорости задания начальной деформации на ход релаксационных кривых проведен в работе [34]. В этой монографии продемонстрировано, что чем выше скорость задания деформации, тем большее значение E_0 получается в результате аппроксимации, поскольку начальный участок кривой релаксации напряжения меньше искажается по сравнению с тем, что получалось бы при мгновенном задании деформации. В то же время равновесные значения модуля E_∞ остаются неизменными при различных скоростях задания деформации. Поэтому анализ влияния условий получения образцов целесообразно проводить по величине E_∞ .

Квазиравновесный модуль E_∞ возрастает при переходе от образца 1 к образцу 2, что связано с постполимеризацией и дополнительной сшивкой, но падает в результате автоклавирования (образец 3). Чтобы улучшить механические свойства этого образца, он подвергался дополнительному γ -облучению, что приводит к наиболее высокому квазиравновесному модулю E_∞ . Величина k^* , пропорциональная константе скорости взаимодействия релаксаторов, остается постоянной для об-

Таблица 3. Параметры процесса ползучести, найденные аппроксимацией*

Образец, №	$J_0 \times 10^4$, Па ⁻¹	$J_\infty \times 10^4$, Па ⁻¹	r		k^* , мин ⁻¹	β	$A_1 \times 10^{-23}$, град/м ³ Дж
			$T_1(\tau)$	$T_2(\tau)$			
1	5.587	14.600	1.0	0.98	0.00001	0.2	0.4486
2	8.776	10.331	0.99	0.99	0.001	0.2	4.051
3	6.904	10.984	0.99	0.95	0.01	0.3	1.229
4	5.857	9.063	0.99	0.96	0.00001	0.8	1.317

* Для ядра $T_1(\tau)$.

разцов 1–3, но падает для образца 4, что, вероятно, связано с увеличением плотности геля.

Данные, полученные путем аппроксимации кривых ползучести (табл. 3), адекватны данным по релаксации напряжения. Коэффициент корреляции при использовании ядра $T_1(\tau)$ близок к единице. Для ядра $T_2(\tau)$ он несколько меньше. Поэтому лимитирующей стадией процесса ползучести также следует считать скорость взаимодействия релаксаторов. Квазиравновесная податливость J_∞ убывает при переходе от образца 1 к образцу 2, но после автоклавирования вновь возрастает (образец 3); после дополнительного γ -облучения она принимает самое низкое значение (образец 4). Таким образом, после всех процедур стерилизации и дополнительного γ -облучения гель обладает наилучшими упругими свойствами (напряжение в нем меньше релаксирует, а ползучесть минимальна). Это объясняет причины успешного использования гидрогелей на основе полиакриламида в медицинских целях, о чем свидетельствуют данные, полученные в работах [42, 43].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубровский С.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 10. С. 1709.
2. Hydrogels for Medical and Related Applications / Ed. by Andrade J. D. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 31. Washington: Am. Chem. Soc., 1976.
3. Hydrogels in Medicine and Pharmacy / Ed. by Peppas N.A. Boca Raton: CRC Press, 1986. V. 1–3.
4. Платэ Н.А., Васильев А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 675.
5. Kazansky K.S., Dubrovskii S.A. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 104. P. 97.
6. Казанский К.С., Ракова Г.В., Ениколовов Н.С., Агафонов О.А., Романов И.А., Усков И.Б. // Вестн. с.-х. науки. 1988. № 4. С. 125.
7. Дубровский С.А., Афанасьев М.В., Рыжкин М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
8. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Лагутина М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 165.
9. Dubrovskii S.A., Afanas'eva M.V., Lagutina M.A., Kazansky K.S. // Polym. Bull. 1990. V. 24. № 1. P. 107.
10. Dubrovskii S.A., Ilavsky M., Arkhipovich G. N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 5. P. 587.
11. Andreopoulos A.G. // Biomaterials. 1989. V. 10. № 2. P. 101.
12. Oppermann W., Rose S., Rehage G. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. № 2. P. 175.
13. Huglin M.B., Rehab M.M.A.M., Zakaria M.B. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 12. P. 2986.
14. Стародубцев С.Г., Бойко О.К., Павлова Н.Р., Рябина В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 830.
15. Baselga I., Hernandez-Fuentes I., Pierola I.F., Llorente M.A. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 12. P. 3060.
16. Davis T.P., Huglin M.B. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. № 1. P. 39.
17. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers, Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.
18. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.
19. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2003.

20. Davis T.P., Huglin M.B. // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1988. V. 9. № 1. P. 39.
21. Peppas N.A., Merril E.W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1977. V. 21. P. 1763.
22. Nossal R. // *Macromolecules.* 1985. V. 18. № 1. P. 49.
23. Ищенко И.К., Ткач Л.П., Пивоваревич Л.П., Чиркова И.В. // Вестн. Харьковского гос. ун-та. 1984. № 260. С. 69.
24. Brandrup J., Immergut E.H. *Polymer Handbook.* New York: Wiley, 1975. P. 1385.
25. Scholtan W. // *Makromol. Chem.* 1952. B. 7. S. 209.
26. Изюмников А.Л., Минеев Л.В., Масленников В.А., Сидорина Л.С., Самсонова О.С., Абкин А.Д. // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. № 5. С. 1030.
27. Scholtan W. // *Makromol. Chem.* 1954. B. 14. S. 169.
28. Francois J., Sarazin D., Schwartz T., Weill G. // *Polymer.* 1979. V. 20. № 8. P. 969.
29. Schwartz T., Francois J., Weill G. // *Polymer.* 1980. V. 21. № 3. P. 247.
30. Collinson E., Dainton F.S., McNaughton G.S. // *Trans. Faraday Soc.* 1957. V. 53. P. 476.
31. Burillo Guillermina, Ogawa Takeshi // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1980. V. 1. № 9. P. 545.
32. Li Y., Tanaka T. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. № 2. P. 1365.
33. Lee E., Raddok J. // *J. Appl. Mech.* 1960. V. 27. P. 438.
34. Малкин А.А., Аскадский А.А., Коврига В.В. *Методы измерений механических свойств полимеров.* М.: Химия, 1978.
35. Аскадский А.А. *Деформация полимеров.* М.: Химия, 1973.
36. Уржумцев Ю.С., Максимов Р.Д. *Прогностика деформативности полимерных материалов.* Рига: Зинатне, 1975.
37. Аскадский А.А. // *Механика композит. материалов.* 1987. № 3. С. 403.
38. Аскадский А.А., Тишин С.А., Казанцева В.В., Коврига О.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 12. С. 2437.
39. Аскадский А.А., Тишин С.А., Цаповецкий М.И., Казанцева В.В., Коврига О.В., Тишин В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 12. С. 62.
40. Gaylord R.J., Joss B., Bendler J.T., DiMarzio E.A. // *Brit. Polym. J.* 1985. V. 17. № 2. P. 126.
41. Askadskii A.A. // *Chem. Rev. Chemical Structure and Relaxation Properties of Heat-Resistant Aromatic Polymers.* Paris; Philadelphia; Tokyo; Melbourne: Harwood Acad. Publ., 1995. V. 20. Pt.2. P. 1.
42. Лукомский Г.И., Шехтер А.Б., Эль-Саид А.Х., Лопатин В.В., Миронова О.А., Чочия С.А. // *Анналы пластической, реконструктивной и эстетической хирургии.* 1997. № 1. С. 75.
43. Шехтер А.Б., Лопатин В.В., Чочия С.Л., Мамиашвили Г.Г. // *Анналы пластической, реконструктивной и эстетической хирургии.* 1997. № 2. С. 11.

Effect of Preparation Conditions on the Relaxation Properties of Polyacrylamide Gels

V. V. Lopatin*, A. A. Askadskii**, V. G. Vasil'ev**, and E. A. Kurskaya**

*Federal State Unitary Enterprise, Research Institute of Rubber and Latex Articles,
ul. Krasnobogatyrskaya 42, Moscow, 107564 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The mechanical relaxation properties of polyacrylamide hydrogels used in medicine are studied in relation to their dependence on the preparation prehistory. Stress relaxation and creep processes are considered for uniaxial compression of cylindrical gel samples and for penetration of a punch with a spherical indenter. To approximate the stress relaxation and creep curves, new relaxation kernels are used; they are based on analyzing the entropy production in the system during the relaxation process. The quasi-equilibrium rubbery modulus is found to increase due to primary γ irradiation of the initial gels, whereas the quasi-equilibrium compliance decreases; after further processing in an autoclave at 120°C, the opposite is observed. Repeated γ irradiation of the gels after autoclaving, which is required for their sterilization, again leads to a significant increase in the modulus and a decrease in the compliance. The mechanism of the relaxation processes is associated with the limiting stage of the physical interaction of the relaxators, which are represented by various microheterogeneities in the material.