

УДК 541.64:532.7

## ОСОБЕННОСТИ НАБУХАНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

© 1993 г. К. С. Казанский, Г. Н. Архипович, М. В. Афанасьева,  
С. А. Дубровский, В. И. Кузнецова

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117334 Москва, ул. Косягина, 4*

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

Гидрогели полиэтиленоксида с высоким равновесным набуханием в воде (до 255 мл/г) получены  $\gamma$ -облучением деаэрированных водных растворов полимера с концентрациями 0.27 - 3.0 г/дл при дозах до 0.5 Мрад. Гидрогели охарактеризованы по набуханию в воде и водных растворах солей, а также по модулю упругости (0.2 - 1.5 кПа); оценки плотности сетки приводят к величинам  $(0.8 - 5.0) \times 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>. Подавление набухания в водно-солевых растворах ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) выражено значительно слабее, чем у аналогичных полиэлектролитных гидрогелей; дана термодинамическая трактовка солевых эффектов в набухании. Обнаружено аномальное, иногда необратимое снижение равновесного набухания и увеличение модуля упругости при концентрировании гидрогелей путем высушивания или ионного десорбции, которое может быть обусловлено образованием дополнительных узлов из-за кристаллизации цепей сетки или эффектами нефантомности. В наибольшей степени это явление выражено у гидрогелей с низкой исходной плотностью сшивания.

Сшитый полиэтиленоксид (ПЭО) давно привлекает к себе внимание как материал, в котором сочетаются высокая гибкость и гидрофильтрность цепи с неионогенностью и биологической инертностью. Несомненно, что в ряде ситуаций нейтральные гидрогели ПЭО могут оказаться альтернативой типичным полиэлектролитным сеткам, например на основе частично ионного полиакриламида (ПАА). Они перспективны в медицине [1, 2], мембранным разделении [3], в качестве среды в микробиологии [4] и биотехнологии, влагоудерживающего средства в растениеводстве при дефиците влаги [5, 6], как основа ионных полимерных проводников [7] и в других областях. Будучи одним из крупнотоннажных водорастворимых полимеров, ПЭО также привлекает к себе внимание как основа для гидрогелей.

Имеется несколько подходов к сетчатым ПЭО. Один из них – сшивание ПЭГ реакциями концевых OH-групп с полизицианатами [3, 8 - 10]. Этот метод позволяет получать сетки с наиболее определенной структурой, однако имеет явные ограничения в набухании образующихся гидрогелей, которое, по данным [8], не превышает 40 мл/г. Представляют также интерес реакции ПЭГ с алкилфосфитами [11], приводящие к частично заряженным сеткам.

Другим распространенным подходом является радиационное сшивание ПЭО в водных растворах, которое было предметом ряда фундаментальных исследований [12 - 15] и множества патентов. Большинство работ посвящено радиационно-химическим аспектам, причем доминирует

точка зрения, что сшивание происходит не в результате прямого действия радиации на ПЭО, а через радиолиз воды и образование радикалов OH<sup>·</sup>, атакующих затем макромолекулы.

Несмотря на большое число работ по сшиванию ПЭО, практически не исследованы основные аспекты поведения гидрогелей этого типа при набухании, хотя именно зависимости степени набухания от внешних условий, с одной стороны, дают возможность детальной характеристики сетчатой структуры гидрогелей, с другой – определяют сферу их практического применения.

Настоящая работа посвящена анализу возможностей получения сильнонабухающих гидрогелей ПЭО радиационно-химическим методом и исследованию особенностей их набухания в воде и водных растворах солей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали ПЭО фирмы "Union Carbide Chem. Co." марок WSR-205 ( $M_n = 5 \times 10^5$ ) и WSRN-750 ( $M_n = 3 \times 10^5$ ) без дополнительной очистки. Исходные растворы с концентрацией ~3 г/дл готовили, используя воду, тщательно вакуумированную при интенсивном встряхивании, и разбавляли той же водой вне контакта с атмосферой; концентрации облучаемых растворов  $c_0$  рассчитывали, взвешивая емкости до и после разбавления. Для облучения растворы помещали в запаянные стеклянные ампулы (диаметром 20 мм), которые содер-

жали трубочки разного диаметра для приготовления образцов цилиндрической формы.

Облучение проводили на  $\gamma$ -установке  $^{60}\text{Co}$  (типа ГУРХ-10000) при мощности дозы 6.4 - 8.2 рад/с; дозы облучения, рассчитанные на основании стандартной дозиметрии источника, составляли 0.2 - 0.5 Мрад. В ходе облучения, особенно растворов низких концентраций ( $<1$  г/дл), наблюдали макросинерезис: образовавшийся гидрогель отделялся от стенок ампулы и сокращался в объеме по мере увеличения дозы, сохраняя форму сосуда. Синерезисная жидкость, по данным ГПХ, практически не содержала полимера.

После облучения ампулы вскрывали, отделяли жидкость от монолитного геля, измеряли их объем. Набухание гидрогелей определяли ранее описанными объемным, оптическим [16, 17] и весовым методами. Образцы в форме дисков для оптических измерений набухания (главным образом в растворах солей) получали путем разрезания стержней гидрогелей, извлеченных из трубочек. Точность измерения набухания в среднем составляла 6 - 8%. Содержание золь-фракции определяли по разности массы образцов до и после продолжительной (несколько недель) экстракции водой; ее доля не превышала 8 - 12%, что согласуется с оценками, имеющимися в литературе [12].

Модули упругости измеряли на приборе, основанном на принципе пенетрации сферы [18] и несколько модифицированном специально для слабосшитых гелей (диаметры сфер 1.9 и 3.4 мм, цилиндрических образцов - от 15 до 30 мм). Погрешности в измерении смещения  $h \sim 0.05$  мм, нагрузки на шарик  $p = 10^{-3}$  Н, модуля упругости

$G < 5\%$ . Диаграммы деформации линеаризовали в соответствии с уравнением

$$h = a + bp^{2/3}, \quad (1)$$

где  $b^{3/2} = 3/(16R^{1/2}G)$ ,  $R$  - диаметр шарика; величину модуля рассчитывали по методу наименьших квадратов.

В табл. 1 приведены условия облучения и некоторые характеристики полученных гидрогелей, обсуждаемые далее в статье. Величину среднесеточных длин цепи  $x_c$  рассчитывали из набухания по Флори-Ренеру [19] с использованием параметра  $\chi = 0.41$ , полученного экстраполяцией по данным работы [20], или из модуля упругости по уравнению

$$G = RTn_c\Phi_0(\phi/\Phi_0)^{1/3}, \quad (2)$$

где  $n_c = 1/(x_c V)$  - плотность сетки,  $V$  - молярный объем мономерного звена,  $\phi$  и  $\Phi_0$  - объемные доли полимера в условиях измерений и в состоянии начала отсчета. Величины  $\phi$  связаны со степенью набухания  $w$  соотношением  $w = (1 - \phi)/d_n\phi \equiv 1/d_n\phi$ , где  $d_n$  - плотность ПЭО ( $d_n = 1.21$  г/см<sup>3</sup> [8]).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокая степень набухания, присущая полиэлектролитным гидрогелям, обусловлена, как известно, ионным (доннановским) вкладом в суммарное давление набухания. Очевидные преимущества таких гидрогелей над незаряженными в значительной мере утрачиваются при переходе от воды к солевым растворам из-за более или менее резкого уменьшения этого вклада.

Таблица 1. Характеристики гидрогелей ПЭО\*

Образец, №	$c_0$ , %	Доза, Мрад	Синерезис, об. %	Равновесное набухание, мл/г			$G$ , кПа	$x_c$	
				$w^{**}$	$w_e$	после высушивания		из $w^{***}$	из $G^{****}$
1	2.98	0.38	-	36.4	81.6	21	0.57	675	2050
2	1.97	0.38	-	50.8	72.5	28	0.80	575	1630
3	1.46	0.38	Следы	68.5	71.3	22	0.97	560	1420
4	1.46	0.50	15	58	70.1	-	1.52	540	1020
5	0.96	0.38	14	86.9	77.3	21	0.72	615	1750
6	0.96	0.50	36	61.3	72.0	27	-	565	-
7	0.48	0.38	34	138	138	-	0.43	1380	2210
8	0.48	0.50	48	109	123	-	1.48	1190	890
9	0.27	0.38	36	236	255	8.5	0.19	3540	3430

\* WSRN-750,  $\bar{M}_\eta = 3 \times 10^5$ .

\*\* Исходное набухание с учетом синерезиса.

\*\*\* По уравнению Флори-Ренера [19] при  $\chi = 0.41$  [20].

\*\*\*\* По уравнению (2).

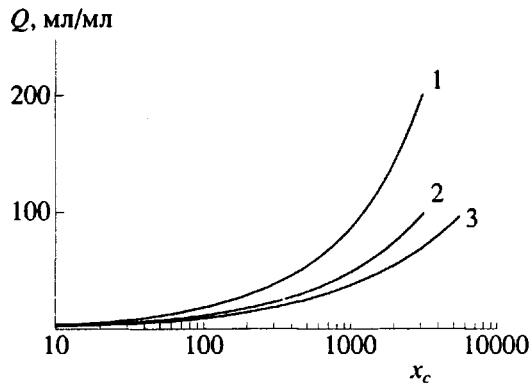


Рис. 1. Объемная степень набухания ( $Q = w/d_{\text{п}}$ ) сшитых ПЭО (1), ПАА (2) и ПВС (3) как функция длины межузловой цепи.  $\chi = 0.41$  [20]; 0.48 [21] и 0.495 [22] соответственно.

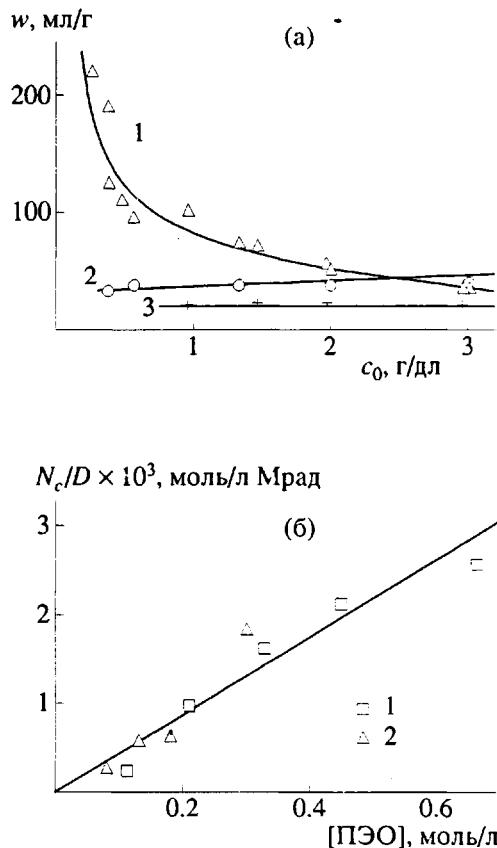


Рис. 2. Зависимость равновесного набухания (а) и концентрации сшивок (б) от исходной концентрации ПЭО в облучаемом растворе.  
а: 1 – сразу после облучения, 2 – после сублимационной сушки, 3 – после сушки при 120°C.  
б: 1 – WSRN-10,  $D = 0.38$  Мрад, 2 – WSR-205,  $D = 0.38$  Мрад.  $D$  – доза облучения, [ПЭО] – концентрация мономерных звеньев.

Анализ показывает, однако, что и неионогенные гидрофильные сетки могут обладать достаточно высоким равновесным набуханием и способны выполнять соответствующие полезные функции в тех или иных практических задачах [2]. На рис. 1 приведены результаты оценки по Флори–Ренеру [19] масштаба набухания сеток ПЭО, ПАА и ПВС с различной среднесеточной длиной цепи  $x_c$ ; параметры взаимодействия  $\chi$  взяты из литературы [20 - 22]. Как видно, высокая гидрофильность ПЭО обеспечивает гидрогелям на его основе значительные степени набухания, которые до сих пор не были экспериментально реализованы.

Причина этого состоит в том, что наиболее разработанный способ синтеза такого рода гидрогелей с использованием реакций уретанообразования [3, 8 - 10] не в состоянии обеспечить низкую плотность сетки из-за ограниченного выбора прекурсоров, очевидных кинетических проблем реакции сшивания, а также невозможности избавиться от влияния следов влаги при низких концентрациях ОН-групп. От этих недостатков свободен радиационно-химический подход, в рамках которого, если приняты надлежащие меры по удалению кислорода, может быть в принципе достигнута сколь угодно низкая плотность сетки.

Условия подготовки растворов и дозы облучения в настоящей работе были выбраны на основе имеющихся в литературе данных [12, 13] таким образом, чтобы обеспечить практически полное превращение полимера в сшитое состояние при минимальных плотностях сшивания.

#### Равновесное набухание гидрогелей

Степень свободного набухания полученных гидрогелей в воде в значительной мере определяется концентрацией полимера в облучаемом растворе (табл. 1, рис. 2а). Следует заметить, что тенденция к падению набухания с ростом  $c_0$  является универсальной и наблюдается во многих других системах, например при сшивании ПЭГ изоцианатами [8]. Две причины могут быть ответственны за такую зависимость.

Одна из причин снижения набухания, т.е. роста плотности сетки с концентрацией сшиваемого полимера, может быть чисто кинетической. Действительно, примем максимально простую схему процесса



Далее допустим, что по обоим радикалам устанавливается стационарное состояние, тогда для

полимерных радикалов получим

$$\frac{d[\text{ПЭО}]}{dt} = k_i [\text{ОН}^{\cdot}] [\text{ПЭО}^{\cdot}] - \\ - k_r [\text{ПЭО}^{\cdot}] [\text{X}] - k_c [\text{ПЭО}^{\cdot}]^2 = 0.$$

В случае, когда гибелью макрорадикалов на посторонней примеси X, например на кислороде, можно пренебречь, а в условиях стационарности  $[\text{ОН}^{\cdot}] \sim J$  ( $J$  – мощность дозы), для концентрации узлов сетки в объеме облучаемого раствора имеем

$$N_c = A[\text{ПЭО}]Jt = Ac_0D, \quad (3)$$

где  $D = Jt$  – доза облучения,  $A$  – комбинация констант.

На рис. 2б показаны в соответствии с уравнением (3) зависимости концентрации узлов сетки, отнесенной к дозе облучения, от концентрации полимера; величину  $N_c$  получали из данных табл. 1 как произведение плотности сетки в полимере  $n_c$  и его объемной доли в облучаемом растворе  $\phi$ . Вполне удовлетворительная корреляция может быть качественным свидетельством в пользу справедливости такого подхода к анализу зависимости  $w(c_0)$ , хотя несомненно, что некоторые физические обстоятельства могут внести сюда свои корректиры.

Действительно, с ростом концентрации полимера сшиваемые клубки все более перекрываются, что должно приводить к увеличению количества зацеплений между ними, играющих роль узлов сетки. Концентрацию  $c^*$ , при которой клубки начинают перекрываться, можно оценить различными способами. Если взять за основу вязкость исходного ПЭО ( $[\eta] \approx 2 - 2.5$  дL/g в воде) и известное соотношение  $c^* \approx 2.5/[\eta]$ , то это приведет к  $c^* \approx 0.3$  г/dL, тогда как скейлинговые оценки [23] дают  $c^* \sim (\bar{M}_n/M_0)^{-4/5} = 0.1$  г/dL ( $M_0 = 44$  г/моль – ММ звена ПЭО). Как видно, вся серия гидрогелей получена в полуразбавленных растворах, и учет вклада зацеплений в величину  $n_c$  и, следовательно, в набухание необходим.

Вместе с тем даже для относительно более простых процессов гелеобразования такой учет пока не может быть проведен на строгом количественном уровне. Проблема здесь состоит в том, что хотя количество зацеплений клубков в полуразбавленном растворе и можно оценить из скейлинговых соображений, не все эти контакты фиксируются при сшивании и вносят вклад в плотность сетки. Заметим также, что параллельно с сшиванием происходит деструкция цепей ПЭО, что естественно увеличивает  $c^*$  к гель-точке и несколько смягчает необходимость учета физических узлов сетки.

Еще одним явлением, сопутствующим сшиванию и влияющим на конечную степень набухания, является макросинерезис (табл. 1). Ясно, что

по мере увеличения плотности сетки в ходе облучения сшитый полимер проходит точку, в которой он находится в равновесии по отношению к растворителю, т.е. когда концентрации полимера в равновесно набухшем геле и в исходном растворе совпадают. При более высоких дозах облучения часть жидкости отделяется. Если к этому моменту в системе практически отсутствует золь-фракция и гидрогель не изменяет своего набухания, будучи перенесен в избыток воды, то степень синерезиса может быть оценена как разность между величинами "заложенного" (т.е.  $w_i = 10^2/c_0$ ) и равновесного набухания. Ниже приведены оцененные таким образом степени синерезиса с непосредственно измеренными.

	1.97	1.46	0.96	0.48	0.27
Синерезис, об. %					
Вычислено	–	–	25.6	33.7	32.5
Эксперимент	нет	следы	14.1	33.6	35.7

Естественно, что гидрогели, образующиеся в области до точки синерезиса, дополнительно набухают при переходе из "насcentного" состояния в равновесное (табл. 1). Приведенные оценки являются косвенным подтверждением отсутствия золь-фракции в системе к моменту наступления синерезиса.

И наконец, еще одно явление, на которое следует обратить внимание. Как видно из рис. 2а, набухание гидрогелей ПЭО не возвращается к первоначальному уровню после того или иного вида сушки или перехода через концентрированное состояние. В некоторых случаях, особенно у наименее сшитых гидрогелей, этот эффект оказывается необратимым. Одним из вариантов объяснения такого поведения может быть дополнительное структурирование, например, путем частичной кристаллизации цепей сетки, к чему, как известно, очень склонен ПЭО. Качественным свидетельством в пользу этого могут быть также закономерности изменения модуля упругости концентрированных гелей, на чем мы остановимся ниже.

Наиболее воспроизводимые по свойствам гидрогели (набухание 70 - 120 мл/g) образуются при  $c_0 = 0.5 - 1.5$  г/dL. При более низких концентрациях трудно полностью исключить ингибирующее влияние кислорода, что наряду с низким абсолютным выходом сшитого полимера делает эту область практически неприемлемой.

#### Влияние солей на набухание гидрогелей

Известно, что под действием солей неэлектролиты высылаются из водных растворов, что трактуют обычно с точки зрения разрушения структуры воды. В случае линейного ПЭО это проявляется в снижении верхней критической температуры и характеристической вязкости, причем указанные эффекты взаимно коррелируют [24, 25]. Формально с увеличением концент-

рации электролитов вода становится все более плохим растворителем для полимера.

Совершенно аналогичные эффекты наблюдаются и в набухании гидрогелей ПЭО; соответствующие данные приведены на рис. 3а. Качественно характер влияния солей ( $K_2SO_4 > MgSO_4 > NaCl$ ) на набухание совпадает с их эффектами в вязкости линейного ПЭО, что вполне естественно, поскольку в первом приближении набухание и вязкость пропорциональны объему макромолекул.

Именно эта аналогия побудила воспользоваться для количественной трактовки полученных результатов традиционным термодинамическим подходом и данными по влиянию тех же солей на  $\theta$ -температуру водных растворов ПЭО [25]. В первом приближении можно полагать, что степень набухания геля в произвольном растворе связана с коэффициентом набухания цепи сетки степенным соотношением

$$w/w_0 = \alpha^m, \quad (4)$$

при этом разумно принять  $m = 3$ . На рис. 4 представлены результаты такого сопоставления; величины  $\alpha$  рассчитаны по стандартным соотношениям с использованием данных работы [25] в пренебрежении слабым влиянием ММ на величину  $\alpha$ . Как видно, имеющаяся совокупность данных удовлетворительно следует уравнению (4), причем величина  $w_0 = 30 \pm 5$  мл/г, получаемая из графика при  $\alpha = 1$ , очевидно, отвечает набуханию в  $\theta$ -растворителе. Поскольку известно, что  $w_0 \propto x_c^{1/2}$ , эта величина хорошо согласуется с оценкой из длины цепи сетки (табл. 1, образец 5,  $w_0 = 33 \pm 7$  мл/г).

Из приведенной трактовки следует, что влияние простых солей на набухание гидрогелей ПЭО универсально описывается термодинамическими соотношениями без каких-либо специфических эффектов. Такой факт может быть основой прогнозов набухания гидрогелей данного типа в различных по составу растворах.

На фоне этих универсальных эффектов выделяются предварительные данные по добавкам

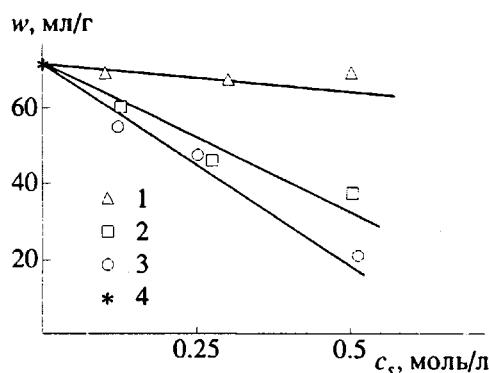


Рис. 3. Влияние солей на равновесное набухание сшитого ПЭО: 1 –  $NaCl$ , 2 –  $MgSO_4$ , 3 –  $K_2SO_4$ , 4 – набухание в воде (табл. 1, образец 4).

$Al(NO_3)_3$ , который до концентрации 1.6 моль/л практически не влияет на набухание сшитого и вязкость линейного ПЭО. Поскольку известно, что ПЭО склонен к образованию комплексов с ионами металлов, полученный результат может быть обусловлен конкуренцией двух эффектов – ионного набухания клубков при их зарядении путем связывания катионов  $Al^{3+}$  и универсального подавления, включая эффект Доннана. Полиэлектролитные эффекты при связывании ионов  $Na^+$  наблюдались ранее, правда, в неводных средах [26]. Малый размер  $Al^{3+}$  (ионный радиус ~0.55 Å) и высокая плотность заряда могут вполне способствовать связыванию, однако этот вопрос требует более детального анализа, например методом спектроскопии ЯМР  $^{27}Al$ .

В практическом отношении обнаруженная более высокая устойчивость гидрогелей ПЭО к действию солей, особенно многозарядных катионов, может дать им в некоторых обстоятельствах значительные преимущества перед заряженными сетками. Наиболее важным это качество может оказаться при их использовании в физиологических или природных средах, где сочетание солей металлов разной валентности часто приводит к коллапсу ионных гидрогелей.

#### Упругие свойства гидрогелей

Большинство гидрогелей при высоких степенях набухания имеют свойства, типичные для высокоэластического состояния, что позволяет использовать модуль упругости как меру плотности сетки. В табл. 1 приведены модули упругости полученных в настоящей работе гидрогелей ПЭО и рассчитанные из них среднесеточные длины цепи.

Отметим две тенденции, определяющие упругое поведение набухших гидрогелей.

Одна из них – универсальная корреляция модуля с набуханием для образцов, однородных по структуре, но имеющих разную плотность сшивания. Классическая теория и скейлинг дают для этой корреляции соотношение

$$G \sim \phi^m \quad (5)$$

с показателем степени от 2.0 до 2.25 для хорошего растворителя. Как недавно показано в одной из работ по полиуретановым сеткам на основе ПЭО, они следуют уравнению (5) с  $m = 2.30$  и 2.51 в диоксане и воде соответственно [27]. Полученные нами данные закономерно дополняют эту зависимость в области высоких набуханий.

Другая корреляция относится к зависимости модуля образца от его набухания, изменяемого тем или иным способом (десвельлинг, "равновесное" высушивание). Хорошо известное уравнение (2) для модуля упругости предсказывает зависимость типа  $G \sim w^{-1/3}$ , которая нашла экспериментальное подтверждение во множестве работ (например, [28]). Очевидно, что приведенный

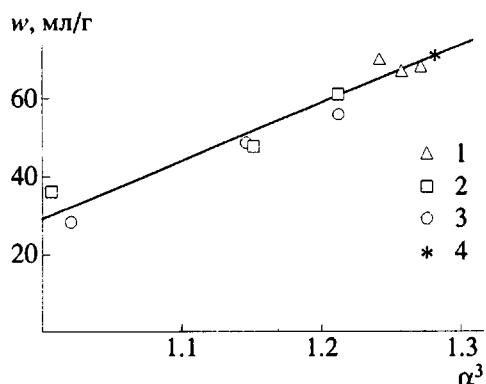


Рис. 4. Корреляция между степенью набухания гидрогеля (табл. 1, образец 4) и коэффициентом набухания клубка ПЭО, вычисленного с использованием значений  $\theta$ -температур [25]. 1 –  $NaCl$ , 2 –  $MgSO_4$ , 3 –  $K_2SO_4$ , 4 – набухание в воде.

модуль  $G \cdot w^{1/3}$  должен быть постоянным в диапазоне степеней набухания, отвечающем гауссову состоянию цепей сетки. В качестве критерия для оценки области такого поведения можно взять идеальное набухание  $w_0$ , соответствующее невозмущенному состоянию субцепей, которое, как известно, равно  $x_c^{1/2}$ .

На рис. 5 представлена зависимость приведенного модуля упругости от степени набухания для одного из образцов. Как видно, имеется протяженное плато, отвечающее классическому упругому поведению сетки; величина идеального набухания  $w_0$  данного образца, соответствующая  $x_c$  из табл. 1, указана стрелкой на оси абсцисс. Эффекты негауссности при больших набуханиях, отмеченные в последнее время в ряде работ по заряженным сеткам [29, 30], здесь не наблюдаются, с одной стороны, из-за малой степени растяжения, с другой – в связи с высокой гибкостью цепи ПЭО.

Резкий рост приведенного модуля при малых набуханиях, как нам кажется, согласуется с аномальными эффектами в набухании при концентрировании гидрогелей, отмеченными выше (рис. 2а). Формально рост модуля указывает на увеличение плотности сетки, как можно предположить, из-за кристаллизации. Отметим, что кристаллизацию в гидрогелях ПЭО непосредственно наблюдали в одной из недавних работ [31].

Аномальный рост модуля при концентрировании гелей может быть обусловлен и иными причинами, в частности нефантомностью и взаимным сжатием субцепей сетки [30]. На рис. 5 приведены кривые, рассчитанные с учетом этого обстоятельства при вариации величины  $x_c$  вблизи значения, полученного непосредственно из плато на кривой. Как видно, имеет место вполне удовлетворительное согласие расчетов с экспериментом.

Такая аномальная зависимость модуля от набухания ставит под сомнение корректность рас-

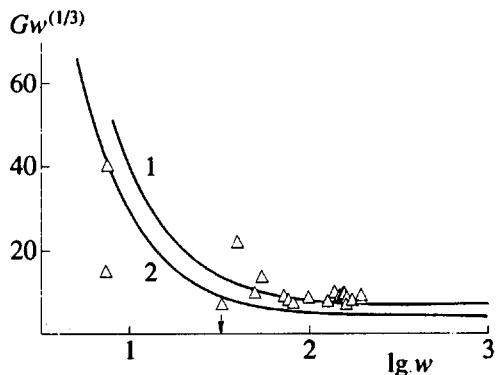


Рис. 5. Зависимость приведенного модуля упругости от степени набухания для сшитого ПЭО (табл. 1, образец 8). Кривые рассчитаны согласно работе [30] для значений  $x_c = 1000$  (1) и  $1500$  (2). Идеальное набухание  $w_0 = x_c^{1/2}$  указано стрелкой на оси абсцисс.

четов  $n_c$  (или  $x_c$ ) из модуля упругости, если они проводятся безотносительно к виду функции  $G(w)$ , т.е. в рамках классической теории сеток по уравнению (2). Наблюдаемый экспериментально и предсказываемый более общей теорией [30] рост приведенного модуля  $Gw^{1/3}$  при переходе к концентрированному состоянию реальной сетки позволяет, в частности, объяснить существенные различия в оценках плотности сшивания гидрогелей ПЭО, выполненных нами и авторами работы [15], где для этого использовали модуль упругости сухих сеток в высокояэластическом состоянии.

Безусловно, истинная природа потери набухания и роста модуля при концентрировании гидрогелей ПЭО заслуживает более детального анализа хотя бы потому, что это явление играет здесь столь же негативную с практической точки зрения роль, как коллапс в случае заряженных сеток.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиационно-химическим сшиванием ПЭО в водных растворах получены гидрогели с равновесным набуханием в воде от 70 до 250 мл/г, обладающие практически интересными свойствами, среди которых повышенная солевая устойчивость, особенно к поливалентным катионам, наиболее привлекательна. При хранении в набухшем состоянии гидрогели ПЭО сохраняют свои характеристики в течение весьма продолжительного времени (до года и более), тогда как, например, гидрогели ПАА быстро и необратимо изменяют свои свойства в результате спонтанного гидролиза [32], что может затем приводить к коллапсу в минерализованных, например, физиологических и природных средах.

В то же время некоторое повышение набухания при снижении плотности сетки или подключении слабого ионного вклада желательно и в

этом случае, в связи с чем привлекает интерес создание сеток с более определенной структурой, в том числе частично заряженных, например, на основе иономеров ПЭО [11, 33]. С их помощью возможно также более четкое решение некоторых фундаментальных проблем, затронутых в настоящей работе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogels for Medical and Related Applications / Ed. by Andrade J.D. // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. No. 31. Washington, 1976.
2. Hydrogels in Medicine and Pharmacy / Ed. by Peppas N.A. Boca Raton: Florida, 1986. V. 1 - 3.
3. Yoshikawa M., Shiota A., Sanui K., Ogata N. // New Polym. Mater. 1989. V. 1. No. 3. P. 223.
4. Barry A.L., Effinger L.J. // Current Microbiol. 1978. No. 1. P. 247.
5. Jensen M.H., King P.A., Eikhof R. // Proc. X National Agriculture Plastics Conference. Chicago, 1971. P. 69.
6. Eikhof R.H., King P.A., Moline S.W. // Proc. XI National Agriculture Plastics Conference. San Antonio, 1973. P. 117.
7. Andre D., Le Nest J.F., Cheradame H. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. No. 1. P. 57.
8. Gnanou Y., Hild G., Rempp P. // Macromolecules. 1984. V. 17. No. 4. P. 945.
9. Graham N.B., Zulfigar M. // Polymer. 1989. V. 30. No. 11. P. 2130.
10. Miller R., Gérard E., Dugand P., Rempp P., Gnanou Y. // Macromolecules. 1991. V. 24. No. 4. P. 1321.
11. Pretula J.B., Penczek St. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. No. 3. S. 671.
12. Van Brederode R.A., Rodriguez F., Cocks G.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1968. V. 12. No. 9. P. 2097.
13. King P.A., Ward J.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. No. 1. P. 253; 1971. V. 9. No. 12. P. 3555.
14. Stafford J.W. // Makromol. Chem. 1970. B. 134. S. 57.
15. Minkova L., Stamenova R., Tsvetanov C., Nedkov E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. No. 2. P. 621.
16. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Рыжкин М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
17. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Лагутина М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 165.
18. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 254.
19. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. No. 11. P. 521.
20. Rogers J.A., Tam T. // Canad. J. Pharm. Soc. 1977. V. 12. No. 3. P. 65.
21. Kulicke W.-M., Kniewske R., Klein J. // Progr. Polym. Sci. 1982. V. 8. No. 4. P. 373.
22. Peppas N.A., Merrill E.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. No. 2. P. 459.
23. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
24. Bailey F.E., Callard R.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. No. 1. P. 56.
25. Boucher E.A., Hines P.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. No. 12. P. 2241; 1978. V. 6. N. 3. P. 501.
26. Казанский К.С., Архипович Г.Н., Угolkова Е.А., Дубровский С.А., Калашников В.Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 150.
27. Hild G., Okasha R., Macret M., Gnanou Y. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. No. 9. S. 2271.
28. Geissler E., Hecht A.-M., Horkay F., Zrinyi M. // Macromolecules. 1988. V. 21. No. 8. P. 2594.
29. Anbergen U., Oppermann W. // Polymer. 1990. V. 31. No. 10. P. 1854.
30. Dubrovskii S.A., Ilavsky M., Arkhipovich G.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. No. 5. P. 587.
31. Graham N.B., Mc Neil M.E. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 19. P. 255.
32. Janas V.F., Rodriguez F., Cohen C. // Macromolecules. 1980. V. 13. No. 4. P. 977.
33. Nyk A., Klosinski P., Penczek St. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. No. 4. S. 833.

## Swelling of Poly(ethylene oxide) Hydrogels

K. S. Kazanskii, G. N. Arkhipovich, M. V. Afanas'eva,  
S. A. Dubrovskii, and V. I. Kuznetsova

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia

**Abstract** – Poly(ethylene oxide) hydrogels showing high equilibrium swelling in water (up to 255 ml/g) were prepared by  $\gamma$ -irradiation (doses up to 0.5 Mrad) of deaerated aqueous solutions of the polymer (solution concentration 0.27 - 3.0 g/dl). Swelling of the hydrogels in water and aqueous solutions of salts was examined and their elastic modulus (0.2 - 1.5 kPa) was measured; the network density was assessed to be  $(0.8 - 5.0) \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>. In the case examined, in aqueous solutions of salts (NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>), the swelling was suppressed to a lesser extent than in the case of polyelectrolyte hydrogels. Thermodynamic interpretation of the behavior observed in aqueous salt solutions is presented. An abnormal, frequently irreversible, decrease in equilibrium swelling and an increase in elastic modulus were discovered to accompany the drying or ionic deswelling of the hydrogels. These features may be related to the appearance of new additional junctions/nodes due to crystallization of the network chains or to the nonphantom effects. The effects are much more conspicuous in initially lightly cross-linked hydrogels.