

УДК 541.64.539.2

ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЧЕРЕЗ МАКРОМОНОМЕРЫ¹

© 1997 г. К. С. Казанский, С. А. Дубровский, Н. В. Антощенко

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 20.08.96 г.
Принята в печать 03.09.96 г.

Полимеризацией смесей моно- и диметакрилатов ПЭО с разной ММ и средней функциональностью получена серия гидрогелей с варьируемой структурой. Их термодинамическое состояние в водной среде и плотность сшивания охарактеризованы по набуханию, модулю упругости, давлению набухания, а также по поведению ЖК-зондов ДНК, иммобилизованных в гидрогеле на стадии получения. Показано, что при переходе от раствора макромономера к гидрогелю значительно ухудшается качество воды как растворителя. Предложена модель сетки, в которой существенная роль отводится гидрофобным полиметакрилатным цепям, являющимся полифункциональными узлами разветвления. В рамках этой модели дана трактовка поведения ЖК-зондов и показано, что в области концентраций полимера вблизи критической точки фазового разделения их аномальная оптическая активность однозначно зависит от давления полимерной среды, будь то раствор или гидрогель.

Гидрогели ПЭО продолжают привлекать внимание как объект для теоретических исследований и как основа материалов, представляющих практический интерес. Стабильность, химическая и биологическая инертность определяют преимущества гидрогелей этого типа и возможность их использования в медико-биологических задачах. Не последнюю роль в поддержании интереса к сетчатым ПЭО играет доступность исходного материала – ПЭГ, их моно- и диэфиры, высокомолекулярного ПЭО с широкой вариацией ММ.

Наиболее детально изучены гидрогели, получаемые из ПЭГ по реакции уретанообразования [1–3], хотя необходимость проведения этой реакции в отсутствие влаги несколько ограничивает ее возможности. Охарактеризованы гидрогели, образующиеся при γ -радиационном сшивании высокомолекулярного ПЭО в водных растворах, которое требует весьма малых доз радиации [4, 5].

Имеется, однако, еще один подход, возможности которого в синтезе сетчатых ПЭО не вполне ясны. Речь идет об использовании макромономеров с концевыми группами, способными к радикальной полимеризации. В настоящее время существует ряд синтетических приемов [6], которые могут быть использованы для синтеза макромономеров ПЭО с варьируемыми ММ, природой и числом функциональных групп. Явным преимуществом такого подхода являются возможность проведения гелеобразования в водной среде.

Недавно именно таким путем были впервые получены гидрогели ПЭО с иммобилизованными

в них частицами холестерической ЖК-дисперсии ДНК [7]. В их синтезе использованы метакрилатные макромономеры ПЭО, содержание в среднем более одной полимеризуемой группы на макромолекулу. Их трехмерная радикальная полимеризация в предварительно сформированной ЖК-дисперсии приводила к гидрогелям, прозрачность и изотропность которых позволяли непрерывно наблюдать за состоянием ЖК-частиц оптическими методами.

Исследование указанных систем показало, что аномальная оптическая активность ЖК-частиц весьма чувствительна к состоянию окружающей полимерной среды и закономерно изменяется при гелеобразовании, а также при изменении тем или иным способом степени набухания сформированного гидрогеля. Было высказано предположение, что эти явления обусловлены изменением давления, которое внешняя среда оказывает на частицы ЖК-фазы и которое, согласно имеющейся теории фазового исключения и ЖК-упорядочения ДНК [8–10], является одним из определяющих факторов. Сделанные оценки подтверждали возможность такой трактовки, что открывало перспективу использования ЖК-частиц в качестве зондов нового типа при изучении гидрогелей.

В то же время отсутствие каких-либо данных по структуре и термодинамическому состоянию сеток, являющихся основой изучаемых гидрогелей, делало эти оценки весьма произвольными. Очевидно, что в данном случае сетка должна отличаться от получаемой по механизму полипри соединения [1, 2], поскольку она формируется из прекурсоров путем полимеризации их концевых групп, причем образующиеся гидрофобные поли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08140).

метакрилатные цепи играют роль полифункциональных узлов разветвления. В связи с этим, в частности, было не ясно, каков вклад указанных фрагментов в поведение такого рода сеток в водной среде, а также в какой мере справедливо использовать значения длины цепи исходных макромономеров и параметра взаимодействия линейного ПЭО в расчетах свойств гидрогелей.

Настоящая работа посвящена исследованию термодинамического состояния и структуры гидрогелей, образующихся при радикальной полимеризации метакрилатных макромономеров ПЭО, с использованием традиционных методов анализа сеток, а также с помощью ЖК-зондов.

Макромономер	A	B	C	D	E	F
ММ	4000	4000	4000	6000	6000	6000
\bar{f}_n	1.37	1.45	1.66	0.99	1.45	1.86
P_2	0.47	0.53	0.69	0.24	0.53	0.86

Здесь P_2 – доля диметакрилата в макромономере, рассчитанная из функциональности в предположении равной реакционной способности обеих ОН-групп ПЭГ в реакции функционализации: $P_2 = (\bar{f}_n/2)^2$.

Для получения гидрогелей в форме плоских пластин, удобных для механических и оптических измерений, использовали стеклянные ячейки с набором перегородок и спейсеров, определяющих толщину пластин.

Набухание гидрогелей W (мл/г) измеряли весовым методом и рассчитывали из начального набухания ($W_0 = 1/c_n^0$) по формуле

$$W = W_0(m/m_0)(\rho_0/\rho), \quad (1)$$

где m_0 и m – масса образца в исходном и равновесно набухшем состояниях, ρ_0 и ρ – их плотность, рассчитанная по аддитивности. Для перехода к объемной доле полимера ϕ и далее к объемной степени набухания $Q = 1/\phi$ (мл/мл) использовали величину парциального удельного объема ПЭО в водном растворе ($\tilde{V}_n = 0.83$ мл/г [11]).

Модули упругости гидрогелей в исходном G_0 и равновесно набухшем состояниях G_e измеряли методом пенетрации и рассчитывали, как это описано в работе [12].

Эксперименты по осмотическому десвэллингу [13] проводили, помещая образцы гидрогелей в растворы ПЭГ 20000 с концентрациями от 0.08 до 0.18 г/мл. В опытах использован образец, полученный из макромономера F при концентрации 0.178 г/мл, который предварительно выдерживали при равновесном набухании ($Q = 13.8$) в 0.01 M

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогели ПЭО получали, как это описано в работе [7], радикальной полимеризацией смесиmono- и диметакрилатов, образующейся в реакции прямой функционализации ПЭГ 4000 и ПЭГ 6000 хлорангидридом метакриловой кислоты. Среднюю функциональность макромономеров \bar{f}_n измеряли спектрофотометрически. Рецептуру при синтезе гидрогеля однозначно задавали концентрацией c_n^0 (г/мл), а также величинами ММ и \bar{f}_n макромономера; указанные параметры для макромономеров, используемых далее в экспериментах, приведены ниже.

Макромономер	A	B	C	D	E	F
ММ	4000	4000	4000	6000	6000	6000
\bar{f}_n	1.37	1.45	1.66	0.99	1.45	1.86
P_2	0.47	0.53	0.69	0.24	0.53	0.86

fosfatном буфере, содержащем 0.3 моль/л NaCl. Высокомолекулярный ПЭГ использовали с целью минимизации проникновения линейного полимера внутрь образца, которое может искажать результаты. Рефрактометрически было показано, что за характерное время достижения равновесия (около 1 суток) убыль полимера из внешнего раствора за счет диффузии внутрь образца незначительна; к этому же выводу приводят оценки с помощью характерных величин коэффициентов диффузии.

Гидрогели, содержащие ЖК-частицы ДНК, получали, согласно работе [7], полимеризацией макромономеров в предварительно сформированной ЖК-дисперсии. Аномальную оптическую активность холестерических ЖК-частиц ДНК в растворах ПЭГ и пленках гидрогелей измеряли методом кругового дигоизма (КД) при помощи диаграфа "Mark III" ("Jobin-Yvon") при длине волны 275 нм и выражали в виде

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_D = A/lC_{\text{ДНК}}, \quad (2)$$

где ϵ_L и ϵ_D – коэффициенты поглощения (л/моль см) для лево- и правополяризованного света соответственно, A – амплитуда полосы в спектре КД (в единицах оптической плотности), l – толщина кюветы или образца гидрогеля (см), $C_{\text{ДНК}}$ – полная концентрация ДНК в системе в парах оснований (моль/л). В опытах по десвэллингу гелей, содержащих ЖК-частицы ДНК, пленки определенной толщины (3–5 мм) помещали на 1 сут в соответствующий раствор, а затем регистрировали величины $\Delta\epsilon$, параллельно измеряя набухание образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование, результаты которого обсуждаются ниже, было в значительной мере стимулировано особенностями поведения ЖК-частиц в растворах и гелях ПЭО, обнаруженное в нашей недавней работе [7]. В частности, было показано, что хотя кривые фазового исключения ДНК в виде диаграмм $\Delta\epsilon(\phi)$ сохраняют характерную форму "полуострова", наблюдается их смещение в сторону больших ϕ при переходе от раствора к гидрогелю. Возникло предположение, что этот концентрационный сдвиг $\Delta\phi$ обусловлен изменением структуры и величины давления полимерной среды на ЖК-частицы.

При дальнейшем анализе этого явления оказалось, что его трактовка затрагивает принципиальные проблемы структуры и термодинамики набухания гидрогелей ПЭО, представляющие более широкий интерес. Анализ этих аспектов посвящена настоящая работа.

Модуль упругости гидрогелей в состоянии получения. Плотность полимерной сетки

Модуль упругости полимерных сеток является наиболее прямым источником сведений о плотности их сшивания. В приложении к сетке, полученной в растворе, теория высокогоэластичности приводит к выражению для модуля упругости

$$G = RTn_c\phi_0(\phi/\phi_0)^{1/3}, \quad (3)$$

где n_c – концентрация эластически активных цепей в расчете на сухую сетку, а ϕ_0 относится к состоянию начала отсчета, за которое обычно принимают состояние приготовления сетки. Уравнение (3) записано для аффинной модели сетки [14]; в случае фантомной модели в нем появляется множитель, зависящий от функциональности узла f : для сетки с тетрафункциональными узлами он равен 1/2, тогда как с ростом f вырождается в единицу [2, 15]. Наряду с n_c за меру плотности сетки может быть принята средняя длина межузло-

Набухание, модули упругости и характеристики плотности сетки полиэтиленоксидных гидрогелей, полученных полимеризацией макромономеров

Макромономер	c_{Π}^0 , г/мл	Q_0	G_0 , кПа	$n_c^0 \times 10^5$, моль/мл		R^*	x_c
				расчет	эксперимент		
A	0.240	5.02	33.8	2.8	1.4	0.50	402
B	0.127	9.48	29.3	1.6	1.2	0.75	246
	0.150	8.04	45.5	1.9	1.8	0.96	186
	0.180	6.70	69.9	2.3	2.8	1.22	146
	0.213	5.65	75.9	2.7	3.0	1.11	160
	0.193	6.24	55.8	3.2	2.2	0.69	196
C	0.142	8.48	4.0	0.58	0.16	0.28	2030
	0.162	7.44	2.5	0.66	0.10	0.15	3630
	0.181	6.66	7.3	0.73	0.30	0.41	1400
	0.212	5.68	6.3	0.86	0.25	0.29	1900
E	0.123	9.80	8.3	1.06	0.33	0.31	836
	0.141	8.54	19.6	1.22	0.79	0.65	410
	0.158	7.63	24.8	1.36	0.97	0.71	360
	0.180	6.70	52.8	1.55	2.12	1.37	190
	0.210	5.73	57.7	1.81	2.32	1.28	206
F	0.182	6.61	66.6	2.6	2.7	1.04	156

* Соотношение экспериментальных и расчетных значений n_c^0 .

вых цепей $x_c = (V_m n_c)^{-1}$, где V_m – мольный объем звена.

Применимельно к модулю G_0 , измеренному в "насцентном" состоянии, уравнение (3) естественным образом упрощается:

$$G_0 = RTn_c \phi_0 = RTn_c^0 \quad (4)$$

(n_c^0 относится непосредственно к этому состоянию). В таблице приведены данные по набуханию и модулю упругости гидрогелей непосредственно после синтеза, а также базирующиеся на этих данных оценки структурных параметров сетки, выполненные с помощью уравнения (4). Гидрогели получены из макромономеров различной ММ и функциональности при концентрациях c_n^0 .

Из приведенных результатов обращают на себя внимание величины x_c , которые оказываются сравнимыми с длинами цепи макромономеров – около 90 и 140 для 4000 и 6000 соответственно. Резкое исключение составляет серия опытов с макромономером D, где из-за низкой функциональности очень существен вклад бесфункциональных цепей, не входящих в сетку. При использовании фантомной модели величины x_c (для тетрафункциональных узлов они вдвое ниже приведенных в таблице) становятся еще ближе к длине цепи предкурсоров.

Здесь следует, однако, несколько конкретизировать возможную структуру сетки. Как уже отмечалось, она образуется путем полимеризации концевых метакрилатных групп макромономеров ПЭО, так что узлом сетки является полиметакрилатная цепь, длина которой эквивалентна функциональности узла f . Известно, что при полимеризации макромономеров длина цепи как правило ниже, чем в случае обычных мономеров, но главным образом из-за малости концентрации полимеризуемых групп [16]. Измерения степеней полимеризации макромономеров ПС ($M = 1.2 \times 10^4$) или политетрагидрофурана ($M = 1.0 \times 10^4$), имеющих стирильные концевые группы, при сравниваемых концентрациях (0.05–0.07 моль/л) приводят к величинам 40–70 [17] и 8–20 [16] соответственно. В связи с этим обстоятельством можно полагать, что различие в оценках x_c в рамках аффинной и фантомной моделей деформации сетки в данном случае практически исчезает. Ниже мы еще коснемся этого аспекта проблемы.

Естественным является желание сопоставить плотность сшивания получаемых гидрогелей с составом полимеризующейся смеси. В простейшем варианте модели можно полагать, что при полной конверсии метакрилатных групп эластически активными станут лишь бифункциональные макромолекулы, доля которых в макромономерах, определяемая функциональностью, приведена вы-

ше в экспериментальной части статьи. В таком случае имеем

$$n_c^0 = c_n^0 f_n^2 / 4M, \quad (5)$$

где M – ММ макромономера. В таблице вычисленные по уравнению (5) плотности сшивания такой "идеальной" сетки сопоставлены с экспериментальными оценками. Видно, что имеется некоторая взаимная корреляция этих величин, например, их параллельный рост при увеличении c_n^0 , а также рост в том же направлении степени "идеальности" сетки, характеризуемой отношением $R = n_c^0$ (экспл.)/ n_c^0 (расчет). Последняя тенденция вполне естественна в связи с уменьшением вероятности образования циклов, а также возрастающего вклада физических зацеплений, игнорируемого в "модельных" расчетах. Такую же общую тенденцию наблюдали для характеристик плотности сетки, найденных из модуля и структурной модели поликариламидных гидрогелей [18].

Из полученных данных можно сделать вывод, что модуль гидрогелей в "насцентном" состоянии правомерно использовать для оценки параметров сетки (n_c или x_c), которые по порядку величин и по тенденциям изменения согласуются с заложенными в синтезе, причем это согласие лучше в случае макромономеров с высокой средней функциональностью. Детальный анализ расхождений эксперимента и модели, связанный с учетом реальной конверсии концевых групп, а также коррекция самой модели не входили в круг задач данной работы.

Корреляция между модулем упругости и набуханием в состоянии равновесия

Не менее информативным является анализ корреляций $G(Q)$ в условиях равновесия. Их принято описывать соотношением

$$G_e \sim \phi_e^m \sim Q_e^{-m} \quad (6)$$

Показатель m в этом уравнении в свою очередь связан с параметром v из теории исключенного объема: $m = (1 - 1/3v)^{-1}$, и, согласно современным представлениям [19], для хорошего, θ и плохого растворителей значения v равны $3/5$, $1/2$ и $1/3$, а m – соответственно 2.25 , 3.0 и ∞ .

Для серии гидрогелей, приведенных в таблице, были измерены величины равновесного набухания в воде и соответствующие им модули упругости; взаимная корреляция между этими данными представлена на рис. 1 в рамках уравнения (6). В качестве ориентира на графике дана теоретическая прямая, отвечающая хорошему растворителю ($m = 2.25$). Прямая, проведенная по экспериментальным данным (коэффициент корреляции 0.80), имеет больший наклон: $m = 3.95$, $v = 0.45$. Отсюда

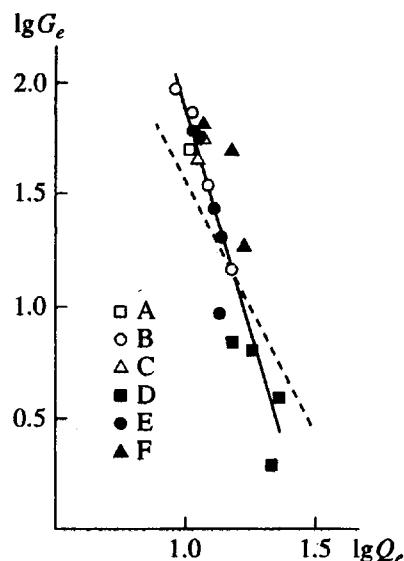


Рис. 1. Биологарифмическая корреляция равновесных значений модуля упругости G_e и набухания Q_e для гидрогелей, полученных из макромономеров А–F разной ММ и функциональности.

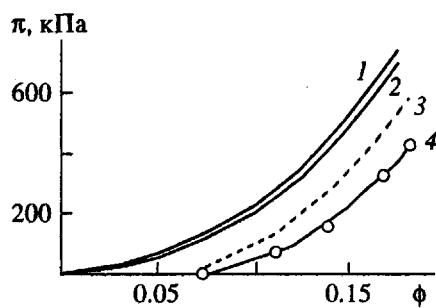


Рис. 2. Концентрационные зависимости осмотического давления растворов ПЭГ 4000 (1) и ПЭГ 6000 (2), а также давления набухания гидрогеля ПЭО (3, 4). Кривые 1 и 2 рассчитаны по уравнению (7), кривые 3 и 4 – по уравнению (8) с параметрами $\chi = 0.425$ (1–3), 0.462 (4), $x_c = 140$, $f = 100$ (3, 4). Экспериментальные данные по давлению набухания гидрогеля представлены точками.

следует, что для сетчатого ПЭО вода оказывается существенно худшим растворителем, чем для линейного полимера.

Такое изменение можно считать вполне естественным в связи с наличием в сетке гидрофобных полиметакрилатных цепей, образующихся при радикальной полимеризации концевых групп макромономеров.

Между тем, в растворах самих макромономеров влияние этих групп практически не проявляется. Например, достаточно точные измерения характеристической вязкости никаких изменений при переходе от ПЭГ к макромономерам не обнаружи-

вают: в случае макромономера В эти величины составляли 0.131 (до) и 0.134 дL/g (после функционализации), а для макромономера Е – соответственно 0.165 и 0.173 дL/g (в воде при 25°C). В фазовом исключении ДНК, где определяющими являются взаимодействия жесткой ДНК и гибкоцепного ПЭО со средой, а также друг с другом [10], ПЭГ и макромономеры в равной степени эффективны [7]. Иначе говоря, гидрофобные эффекты проявляют себя лишь после ковалентного связывания метакрилатных групп в макромолекулярные узлы сетки. В водной среде эти цепочки должны, видимо, превращаться в глобулы, ухудшая термодинамическую ситуацию.

Качественным свидетельством в пользу такой точки зрения являются данные по поведению в рассматриваемой системе люминесцентного зонда – 2-анилинонафтилин-1-сульфокислоты, весьма чувствительного к наличию гидрофобных областей [20]: при переходе к сетке происходит резкое возгорание свечения (опыты выполнены совместно с лабораторией Е.В. Ануфриевой в ИВС РАН).

Полученные в этом разделе данные, очевидно, являются стимулом для более строгой количественной характеристики термодинамического состояния системы гидрогель ПЭО–вода.

Давление набухания гидрогелей ПЭО

Давление набухания π_g – наиболее прямой критерий этого состояния, поскольку является непосредственной мерой химического потенциала или активности растворителя в системе. Разработанные нами ранее методы измерения π_g [21, 22], к сожалению, оказались неприемлемыми в данном случае из-за низких степеней набухания и соответственно высоких величин давления. В связи с этим здесь был использован метод осмотического десвеллинга, заключающийся в том, что исследуемый образец геля равновесно сжимается осмотическим давлением раствора линейного полимера π_s , которое может быть измерено или рассчитано [13].

В соответствии с теорией метода [23, 24] в условиях равновесия осмотическое давление внешнего раствора линейного полимера, в данном случае ПЭГ 20000, равно давлению набухания гидрогеля, т.е. $\pi_s = \pi_g$.

Осмотическое давление растворов ПЭГ рассчитывали по известному уравнению

$$\pi_s = (RT/V_1)[\phi/x - \ln(1-\phi) - \phi - \chi\phi^2], \quad (7)$$

где V_1 – мольный объем растворителя, $RT/V_1 = 1.39 \times 10^5$ кПа (при 300 К), $x = V_n M/V_1$ [14] – аналог длины цепи линейного ПЭГ, молекулярная масса которого равна M . В качестве параметра взаимодействия χ в расчетах использовали вели-

чину 0.425, полученную обработкой наиболее надежной серии данных по осмотическому давлению растворов ПЭО [25] с помощью уравнения (6). Используемое нами ранее значение $\chi = 0.41$, основанное на результатах газофазной осмометрии низкомолекулярных ПЭГ [26], менее надежно.

Поскольку объемная доля полимера в геле в точках равновесия с растворами разной концентрации известна из набухания, опыт по десвельлингу дает функцию $\pi_g(\phi)$, которая показана на рис. 2.

В случае незаряженного геля давление складывается из двух противодействующих составляющих – осмотической и эластической – и может быть записано, согласно Флори [14], в виде

$$\pi_g = \pi_{osm} - \pi_{el} = (RT/V_1)\{[-\ln(1-\phi) - \phi - \chi\phi^2] - V_1\phi n_c[(\phi_0/\phi)^{2/3} - 2/f]\} \quad (8)$$

Экспериментальную функцию $\pi_g(\phi)$ описывали с помощью уравнения (8) при свободной вариации двух параметров – χ и x_c , связанной с n_c . Результатом такой аппроксимации является кривая 4 на рис. 2, вполне удовлетворительно описывающая экспериментальные данные. Что касается параметров сетки, отвечающим этой оптимизации ($x_c = 140$, $\chi = 0.462$), то они согласуются с результатами, полученными из модуля, и позволяют еще более конкретизировать представления о состоянии полимерной сетки гидрогелей.

Прежде всего обращает на себя внимание величина χ , существенно отличающаяся от принятой для растворов ПЭО. Для иллюстрации этого отличия на рис. 2 (кривая 3) показана зависимость $\pi_g(\phi)$, которая рассчитана для того же геля с $\chi = 0.425$ и явно не отвечает эксперименту. Рост χ является строгой мерой ухудшения качества воды как растворителя при переходе от раствора к гелю ПЭО.

Как уже было отмечено выше, вероятной причиной такого ухудшения является наличие в сетке макроскопических гидрофобных узлов. В расчетах по уравнению (8) было использовано значение $f = 100$, причем численным анализом показано, что при $f \geq 10$ данный параметр уже не влияет на результаты; причина этого очевидна из уравнения. Выше были приведены сопоставления f с известными из литературы степенями полимеризации макромономеров.

Возникает естественный вопрос: в какой степени соединение концов многих цепей в такие узлы согласуется с размерами самих субцепей сетки, поскольку качественно понятно, что чем выше функциональность узлов, тем на больших расстояниях в среднем они должны находиться в объеме гидрогеля. В первом приближении можно рассматривать термодинамическую ситуацию как близкую к θ -условиям, а цепи сетки – как невозмущенные.

Сделаем следующие оценки на примере типичного случая: $c_n^0 = 0.2$, $M = 6000$, $\bar{f}_n = 1.5$ и $P_2 = 0.56$. От концентрации метакрилатных групп в бифункциональных молекулах прекурсора ($\sim 4 \times 10^{-5}$ моль/см³) легко перейти к числу узлов, составляющему $\sim 2 \times 10^{19}/f$ в 1 см³, откуда для среднего расстояния между узлами получим около $35f^{1/3}$ Å. С другой стороны, используя данные [27], имеем для размера цепи около 65 Å. Очевидно, что примирить указанные расстояния можно при $f = 6-8$. В случае хорошего растворителя, где цепи более развернуты, тот же компромисс достигается при $f = 25-30$. Реальная ситуация лежит между этими оценками, однако ясно, что в такой сетке в состоянии получения цепи могут быть практически невозмущены. Эксперименты показывают, что они все же, видимо, несколько сжаты, поскольку при переходе к равновесию гидрогели слегка набухают (в 1.4–2.3 раза).

Поведение ЖК-зондов в гидрогелях ПЭО

В фазовом исключении ДНК из водно-солевых растворов под действием ПЭГ ключевое место принадлежит критической концентрации полимера ϕ^* , выше которой образуется “компактная” форма ДНК в виде одиночных глобул (высокомолекулярная ДНК в разбавленном растворе [10]) или ЖК-дисперсии (низкомолекулярная ДНК [6]). Экспериментальные подтверждения наличия ϕ^* неоспоримы.

Если ограничиться случаем дисперсий, то с точки зрения физики полимеров [8, 9] в некотором приближении ϕ^* отвечает достижению такой концентрации гибкоцепного полимера и соответственно такого давления внешнего раствора, при котором в образовавшейся фазе ДНК происходит упорядочение, приводящее к холестерической ЖК-структуре. Экспериментально это регистрируется как резкое возникновение аномальной оптической активности [6, 28].

Обнаруженный недавно сдвиг фазовых диаграмм при переходе от растворов к гелям [7] был интерпретирован в рамках данного подхода как результат изменения давления внешней среды, главным образом из-за появления отрицательного эластического вклада в давление набухания гидрогеля. Несомненно, что сам факт такого сдвига и сделанные оценки требовали уточнения.

Для более аккуратного анализа ситуации вблизи ϕ^* удобнее всего метод осмотического десвельлинга, который дает возможность произвести равновесное сжатие образца с параллельной регистрацией набухания и оптической активности. Образец гидрогеля (см. экспериментальную часть) с оптической активностью в исходном состоянии (т.е. после полимеризации) $\Delta e = -140$ л/моль см был предварительно выдержан при равновесном

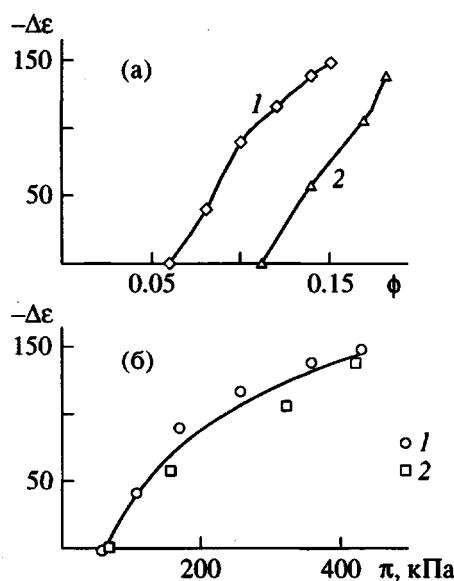


Рис. 3. Сопоставление оптической активности ЖК-частиц ДНК в растворах и гидрогелях ПЭО: а – как функция объемной доли полимера ϕ в растворе ПЭГ 20000 (1) и в геле (2) в опытах по осмотическому десвеллингу под действием того же ПЭГ; б – как функция давлений раствора (1) и гидрогеля (2), рассчитанных по уравнениям (7) и (8) с параметрами $\chi = 0.425$ (1); $\chi = 0.462$, $x_c = 140$, $f = 100$ (2).

набухании ($\phi_c \approx 0.072$); в этом состоянии он был оптически неактивен ($\Delta\epsilon \approx +1.8$). При его помещении в растворы ПЭГ 20000 разных концентраций возникала оптическая активность, зависимость которой от концентрации полимера в геле показана на рис. 3а. Для сравнения там же дана функция $\Delta\epsilon(\phi)$ для ЖК-частиц, полученных непосредственно в растворах этого ПЭГ.

Как видно, эксперимент по десвеллингу четко подтверждает наличие сдвига критической точки в сторону больших концентраций при переходе к гелю, в данном случае – на $\Delta\phi^* = 0.05$. Иными словами, гидрогель может поддерживать находящиеся в нем ЖК-частицы в оптически активном, холестерическом состоянии при концентрациях, ощутимо больших, чем раствор линейного полимера.

Этот результат, а также полученные данные о плотности и состоянии полимерной сетки в гидрогелях позволяют уточнить сделанные ранее оценки. В частности, учитывая важную роль давления, оказываемого внешней средой на ЖК-частицы, целесообразно заменить шкалу концентраций единой шкалой давления: осмотического в случае растворов, давления набухания – для гидрогелей; эти давления могут быть рассчитаны с помощью уравнений (7) и (8), как было сделано

выше. Результат такой трансформации показан на рис. 3б.

В полном согласии с приближенными оценками приведенные данные показывают, что полимерная среда, будь то раствор или гидрогель ПЭО, обеспечивает появление (или исчезновение) оптической активности ЖК-частиц при одинаковом давлении, составляющем в данном эксперименте 65–70 кПа. Поскольку при равновесии это давление совпадает с давлением внутри ЖК-частицы, определяющим ее структуру, и здесь можно было бы сделать некоторые расчеты, однако детализация данного аспекта не входила в цели настоящей работы.

Из сопоставления уравнений (7) и (8) нетрудно видеть, что падение давления при переходе к гелю обусловлено, во-первых, уменьшением осмотического вклада ввиду отсутствия первого вириального члена и “ухудшения” χ , и, во-вторых, появлением отрицательной эластической составляющей. Для иллюстрации масштаба этих изменений на рис. 2 сопоставлены концентрационные зависимости давлений для линейных ПЭГ разной ММ и гидрогеля при типичных значениях χ . Следствием изменения π при фиксированной концентрации полимера является, в частности, скачок $\Delta\epsilon$ при гелеобразовании [7].

Если вернуться к рис. 3, то видно, что при трансформации функции $\Delta\epsilon(\phi)$ в $\Delta\epsilon(\pi)$ выше ϕ^* экспериментальные точки для гелей и растворов образуют единую диаграмму. Это важное обстоятельство наводит на мысль о существовании общего физического механизма влияния давления внешней среды на состояние ЖК-фазы в системе ПЭО–вода, мерой которого можно считать $\Delta\epsilon$.

Известно, однако, что оптическая активность ЖК-фазы ДНК в растворах гибкоцепных полимеров является результатом действия многих факторов. Если ограничиться областью вблизи ϕ^* , то, с одной стороны, имеет место рост $\Delta\epsilon$, рассчитанной на полную концентрацию ДНК, обусловленный завершением фазового разделения, т.е. переходом все большей ее части из изотропного в холестерическое, оптически активное состояние [28]. С другой стороны, имеется универсальная тенденция к уменьшению расстояния d между молекулами ДНК в ЖК-фазе под действием внешнего давления, приводящая к уменьшению $\Delta\epsilon$ при больших ϕ , причем на зависимость $d(\pi)$ не влияют молекулярная масса ДНК и природа гибкоцепного полимера [29].

Не вполне ясно, в какой мере оба фактора вносят вклад в поведение ЖК-частиц именно в среде гидрогелей ПЭО.

В частности, трудно представить себе возможность обратимой изотропизации и обратной сборки оптически активных ЖК-частиц по механизму фазового разделения в гелях, где макромолекулы

ПЭО сшиты в достаточно плотную сетку и не в состоянии смешиваться с ДНК, молекулы которой намного больше ячейки сетки – около 1500 против 60–100 Å. Тем не менее обратимость изменений $\Delta\varepsilon$ при переходе через ϕ^* мы многократно наблюдали экспериментально, предостав员ая гидрогелю возможность набухать или подвергая его десвellingу или равновесному высушиванию.

Что касается функции $d(\pi)$, то она не исследована в той области давлений, к которой относится диаграмма на рис. 3б. В то же время на качественном уровне ясно, что расстояние между молекулами ДНК с ростом ϕ сначала меняется скачком при фазовом переходе от 3000–5000 Å к характерному для ЖК-фазы (порядка 100 Å), а затем падает под действием внешнего давления, как это установлено в работе [29]. Оптическая активность этой фазы возникает лишь при некоторой концентрации ДНК в частицах ($\Phi_{\text{ДНК}} \approx 0.4$ согласно оценке [10]), определенной величине d и соответственно внешнего давления π . Так что можно думать, что функция $\Delta\varepsilon(\pi)$ немонотонна, причем наблюдение за поведением ЖК-частиц в гелях дает возможность ее исследования в области давлений, более низких, чем в известных из литературы экспериментах.

Очевидно, что многие затронутые здесь аспекты должны быть детализированы. Особенно важен расчет кривых фазового разделения в системах ДНК–ПЭО–вода, в том числе и для случая, когда внешняя по отношению к фазе ДНК среда представляет собой сшитый полимер. Основные принципы таких расчетов даны в работах [8–10].

Что касается самих ЖК-частиц ДНК, то будучи сформированы в определенных условиях, отвечающих полному фазовому разделению и максимуму $\Delta\varepsilon$, они действительно могут выполнять функцию “внутренних” датчиков давления, чувствительных к изменениям состояния растворов или гелей ПЭО.

Авторы благодарят В.И. Кузнецова за синтез макромономеров, С.Г. Скуридина за измерения оптической активности в опытах по десвellingу и Ю.М. Евдокимова за конструктивные замечания и стимулирующую критику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gnanou Y., Hild G., Rempp P. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 945.
2. Gnanou Y., Hild G., Rempp P. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1662.
3. Graham N.B., Zulfigar M. // Polymer. 1989. V. 30. № 11. P. 2130.
4. Minkova L., Stamenova R., Tsvetanov C., Nedkov E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 2. P. 621.
5. Казанский К.С., Архипович Г.Н., Афанасьева М.В., Дубровский С.А., Кузнецова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 850.
6. Евдокимов Ю.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 9. С. 1804.
7. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875.
8. Grosberg A.Y., Eruhimovich I.Y., Shakhnovich E.I. // Биофизика. 1981. Т. 26. № 5. С. 897.
9. Grosberg A.Y., Jestkow A.B. // Биофизика. 1985. Т. 30. № 2. С. 233.
10. Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R., Matsuzawa Y., Yoshikawa K. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 16. P. 6595.
11. Hert V., Strazielle C. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. № 6. P. 543.
12. Дубровский С.А., Кузнецова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 271.
13. Nagy M., Horkay F. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1980. V. 104. № 1. P. 49.
14. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
15. Baker J.P., Hong L.H., Blanch H.B., Prausitz J.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 6. P. 1446.
16. Asami R., Takaki M., Kyuda K., Asakura E. // Polym. J. 1983. V. 15. № 2. P. 139.
17. Tsukahara Y., Mizuno K., Segawa A., Yamashita Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1546.
18. Baselga J., Hernández-Fuentes I., Piérola I.F., Llorente M.A. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 12. P. 3060.
19. Bahar I., Erman B. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1696.
20. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 449.
21. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Рыжкин М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
22. Dubrovskii S.A., Lagutina M.A., Kazanskii K.S. // Polym. Gels and Networks. 1994. V. 2. № 1. P. 49.
23. Horkay F., Nagy M. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1982. V. 109. № 4. P. 415.
24. Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 1. P. 384.
25. Roots J., Nystrom Bo // Chemica Scripta. 1980. V. 15. № 4/5. P. 165.
26. Rogers A., Tam T. // Can. J. Pharm. Sci. 1977. V. 12. № 3. P. 65.
27. Beech D.R., Booth C. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 3. P. 575.
28. Евдокимов Ю.М., Скуридин С.Г., Варшавский Я.М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 2. С. 482.
29. Rau D.C., Lee B., Parsiegian V.A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. (Biol. Sci.). 1984. V. 81. № 9. P. 2621.

Characteristics and Structure of Poly(ethylene oxide) Hydrogels Synthesized from Macromonomers

K. S. Kazanskii, S. A. Dubrovskii, and N. V. Antoshchenko

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosyginia 4, Moscow, 117334 Russia

Abstract—A series of hydrogels with varied structure was prepared by polymerizing mixtures of PEO monomethacrylates and dimethacrylates having different values of the molecular weight and the average functionality. The thermodynamic state of a hydrogel in an aqueous medium and its cross-linking density were characterized by data on the degree of swelling, elastic modulus, swelling pressure, and by the behavior of liquid-crystalline (LC) DNA probes immobilized in the hydrogel during its preparation. It was found that water is a much poorer solvent for the hydrogel than for the macromonomer. A model of a network is suggested, in which hydrophobic polymethacrylate chains play an important role by performing as polyfunctional branching junctions. The behavior of LC probes is interpreted within the framework of this model, and it is demonstrated that the anomalous optical activity of the probes at a polymer concentration near the critical point of phase separation uniquely depends on the pressure of polymeric medium, be it a solution or a hydrogel.