

УДК 541.64:537.3

ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНЫЕ ГИДРОГЕЛИ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ГРУППАМИ В УЗЛАХ СЕТКИ¹

© 1999 г. С. А. Дубровский, Г. В. Ракова, М. А. Лагутина, К. С. Казанский

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

Поступила в редакцию 29.12.98 г.
Принята в печать 01.04.99 г.

Полиэлектролитные гидрогели, в которых цепи сетки являются нейтральными, а узлы – заряженными, получены радикальной сополимеризацией в водной среде частично метакрилированных ПЭГ ($M = 4000$ и 12000) и “малых” ионогенных мономеров – 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты, ее калиевой соли и метакрилата калия. Показано, что степень набухания гидрогелей в воде существенно выше, чем у их нейтральных аналогов, причем влияние ионного сомономера на набухание практически не зависит от его природы. Добавление NaCl снижает степень набухания из-за уравнивания концентраций подвижных ионов внутри и вне геля и, в меньшей мере, вследствие выталкивания междуузловых цепей ПЭО. Сдвиговый модуль геля G падает с ростом степени набухания Q как $Q^{-1/3}$ в соответствии с теорией гауссовых сеток. Осмотическая составляющая давления набухания, оцененная по величине G при равновесном набухании, разделена на полимерный и ионный вклады. Первый из них согласуется со скейлинговым предсказанием для хорошего растворителя, т.е. изменяется как $Q^{-9/4}$. Второй оказывается значительно ниже давления “идеального газа” противоионов сетки и закономерно уменьшается с ростом концентрации соли. В отсутствие соли доля осмотически эффективных противоионов составляет 0.25–0.45, по-видимому, из-за сильно неоднородного распределения заряда по сетке и частичной конденсации противоионов.

Полиэлектролитные гидрогели привлекли в последние десятилетия повышенное внимание в связи с перспективой создания материалов со сверхвысокой водопоглощающей способностью – до 10^3 – 10^4 мл на 1 г сухого вещества. Заряженность сетки в такого рода гелях приводит к появлению дополнительного ионного осмотического давления, оказывающегося сильнейшим стимулом к набуханию. Суперпоглощающие гидрогели этого типа прочно вошли в практику растениеводства, мелиорации, медицины, санитарии и ряда других областей [1, 2].

Большинство таких гелей получено трехмерной радикальной полимеризацией акриловых мономеров, прежде всего акриламида, акриловой кислоты и ее солей, других гидрофильных акрилатов. Возможность их полимеризации в водных средах дает ряд неоспоримых преимуществ. Недавно в круг указанных мономеров были вовле-

чены метакрилаты относительно высокомолекулярных ПЭГ (далее “макромономеры”), что впервые позволило получать в водной среде сетчатые ПЭО с регулируемой структурой и набуханием [3, 4]. Роль узлов в этих сетках выполняют полиметакрилатные цепи, образующиеся при полимеризации концевых групп макромономеров. Наличие таких полифункциональных макромолекулярных узлов придавало сеткам данного типа определенную специфику [4, 5].

Очевидно, что переход к радикальной полимеризации, абсолютно нетипичной для синтеза спицатых ПЭО, позволяет сделать и следующий шаг, т.е. ввести в эти сетки заряженные группы. В отличие от большинства известных систем, где заряженные группы расположены тем или иным образом в междуузловых цепях, в данном случае они должны быть сосредоточены именно в узлах сетки. Осмотическая эффективность такого способа заряжения сетки априорно не ясна.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33325).

Цель настоящей работы – синтез и предварительное исследование полиэлектролитных гидрогелей на основе ПЭО. Они были получены радикальной сополимеризацией в водной среде метакрилатов ПЭО и ионных сомономеров – 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (**АПСК**), ее калиевой соли (**АПСК-К**) и метакрилата калия (**МАК-К**). Анализ их поведения при набухании в водно-солевых растворах, а также упругих и осмотических свойств предпринят для уточнения представлений о влиянии распределения сеточного заряда на свойства полиэлектролитных гелей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Заряженные гидрогели получали радикальной сополимеризацией метакрилатов ПЭО с низкомолекулярными мономерами, содержащими ионные группы. Нейтральный аналог этих гелей приготовлен гомополимеризацией макромономера ПЭО.

Макромономеры с $M = 4000$ и 12000 синтезированы прямым метакрилированием коммерческих ПЭГ (“Loba Chemie”), как описано в работах [3, 4]. Функциональность макромономеров, т.е. среднее число метакрилатных групп в расчете на макромолекулу, составляла соответственно 1.45 и 1.25.

АПСК (ч., “Fluka”) и **МАК-К** (ч., “Reachim”) использовали без дополнительной очистки. Калиевую соль АПСК получали количественной реакцией с KOH и использовали непосредственно в виде раствора. Содержание основного вещества в сомономерах, оцененное спектрофотометрически по характерным полосам поглощения в области 210–215 нм [3, 6], было не ниже 90%.

Полимеризацию проводили в водной среде при 30°C в течение 48 ч под действием инициирующей системы персульфат натрия–тиосульфат натрия (от 0.5 до 1.0 г/л каждого компонента). Для предотвращения деструкции сетки, обусловленной гидролизом сложноэфирных связей, в качестве растворителя при полимеризации использовали фосфатный буфер (0.001 моль/л, pH 7). При подготовке реакционных систем были приняты все необходимые меры для исключения ингибирующего влияния кислорода [3].

Условия получения гидрогелей – исходные концентрации ионного сомономера c_{im}^0 и полимеризуемых групп макромономера c_m^0 , а также суммарные массовые концентрации сомономеров при синтезе c_0 даны в табл. 1.

Выбранные условия обеспечивали количественную конверсию мономеров. Дополнительные критерии полноты реакции получали методом спектрофотометрии. Например, типичный продукт сополимеризации макромономера с МАК-К продолжительно выдерживали в буферном растворе и измеряли оптическую плотность этого раствора в области 210 нм, которая отвечала не более чем 1% от содержания метакрилатных групп в исходной смеси. Аналогичные данные получены для гидрогелей с АПСК, которые анализировали методом ИК-спектроскопии.

Образцы гелей в виде пластин приготовили в прямоугольной стеклянной кювете с набором перегородок и спейсеров, задающих толщину пластин (от 3.3 до 17.6 мм). Их механические испытания проводили в исходном состоянии, а также при равновесном набухании в дистиллированной воде и водных растворах NaCl, варьируя концентрацию соли c_s от 10^{-4} до 1 моль/л.

Для определения степени набухания измеряли массы образца в исходном состоянии m_0 и при равновесном набухании m . Объемную степень набухания Q , т.е. величину, обратную объемной доле полимера в геле, рассчитывали как

$$Q = 1 + (\rho_p/\rho_s)[(m/m_0)/c_0 - 1],$$

где ρ_p (~1.25 г/см³) и ρ_s – плотность полимера и растворителя соответственно, c_0 – массовая доля сополимера в геле в состоянии его приготовления (табл. 1).

Сдвиговый модуль геля G измеряли методом пенетрации, используя сферические инденторы с радиусом 1.9 и 3.4 мм. Условия измерений и процедура расчета модуля из деформационных кривых описаны ранее [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от типично неионогенных сеток на основе ПЭО (см. например, работу [9]), их заряженные аналоги исследованы в весьма малой степени. Один из возможных вариантов таких гидрогелей, которые демонстрировали все признаки

полиэлектролитных систем, был получен недавно в работе [10]. Однако процедура синтеза была сложной и предъявляла крайне высокие требования к отсутствию влаги.

Более естественный путь открывается в рамках радикальной полимеризации метакрилатных макромономеров ПЭО, где узлы сетки формируются в результате участия концевых групп в реакции роста цепи. Универсальная реакционная способность метакрилатов позволяет использовать для заряжения этих узлов различные ионные сомономеры, попытка чего и сделана в данной работе.

Сополимеризацию проводили до полной конверсии мономеров, так что конечный состав геля был задан составом исходной смеси. В таком варианте синтеза продукт может обладать значительной композиционной неоднородностью, тем большей, чем сильнее различие в реакционных способностях мономеров. Отсутствие данных для исследуемых здесь пар не позволяет сделать строгие расчеты, однако для оценок можно использовать $Q-e$ -схему и соответствующие параметры из монографии [11]. Если в качестве модели концевой группы макромономера взять этилметакрилат (M_1), а для АПСК (M_2) использовать параметры акриламида (для пары акриламид–АПСК в водной среде $r_1 = r_2 = 1$ [12]), то получим $r_1 = 0.57$, $r_2 = 0.49$. Такая комбинация констант указывает на почти случайный характер вхождения мономеров с некоторой тенденцией к чередованию. Неоднородность по составу в этом случае также не может быть значительной. Оценки показывают, что, например, для образца 2 (табл. 1) отношение M_1/M_2 в продукте начальной стадии реакции составит около 0.40 в отличие от конечного 0.26.

В дальнейшем принимается, что все узлы сетки, образовавшиеся путем сополимеризации, имеют одинаковый состав.

Равновесное набухание гелей в водно-солевых растворах

Характерной чертой полиэлектролитных гелей, как уже отмечалось, являются более высокие, чем у их незаряженных аналогов, степени набухания в воде, а также нивелирование этого преимущества с ростом концентрации ионов в растворе. Данная особенность обусловлена наличием дополнительного вклада в осмотическую часть давления набухания, связанного с противоионами сетки [13, 14].

Таблица 1. Условия приготовления гелей

Образец, №	ММ макромономера	Ионный мономер	c_{im}^0	c_m^0	$c_0, \text{г/г}$
			МОЛЬ/Л	МОЛЬ/Л	
1	12000	–	0	0.016	0.16
2	12000	АПСК-К	0.069	0.018	0.19
3	12000	АПСК	0.076	0.016	0.17
4	12000	МАК-К	0.130	0.017	0.18
5	4000	АПСК-К	0.076	0.061	0.19

Равновесные степени набухания гидрогелей на основе ПЭО как функции концентрации NaCl в растворе показаны на рис. 1. Сравнение данных для нейтрального и ионного гелей, полученных из одного и того же макромономера (рис. 1, кривые 1, 3, 4), свидетельствует о том, что в соответствии с ожиданиями введение ионогенных звеньев в сетку приводит к ее дополнительному набуханию.

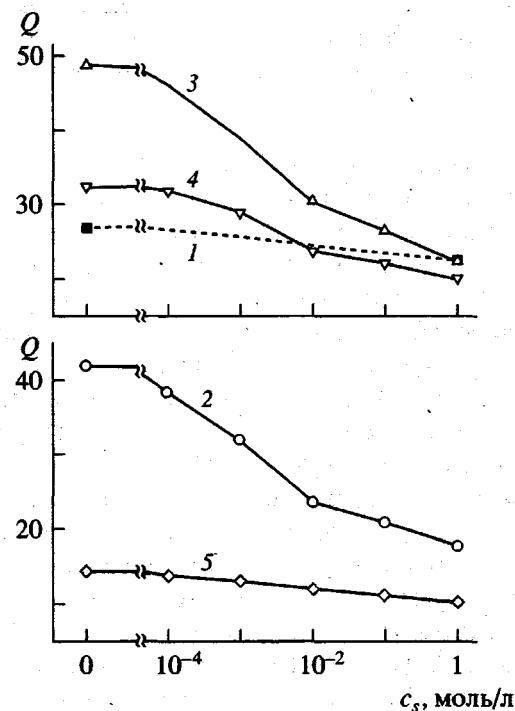


Рис. 1. Зависимости степени набухания от концентрации NaCl в растворе для гидрогелей на основе ПЭО: 1 – нейтральный гель, 3, 4 – заряженные гели из макромономера с $M = 12000$; 2, 5 – заряженные гели из макромономеров с $M = 12000$ (2) и 4000 (5). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

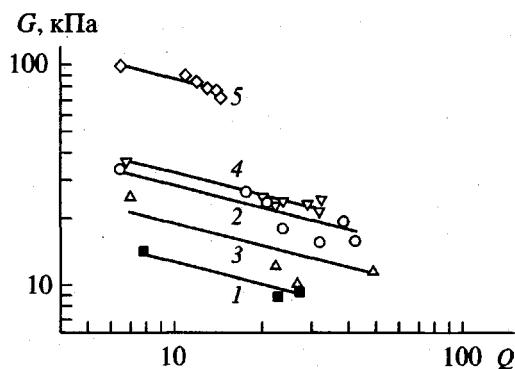


Рис. 2. Модуль упругости гидрогелей как функция их степени набухания. Номера серий данных соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Степень набухания заряженных гелей довольно резко уменьшается с увеличением концентрации соли. При $c_s = 1$ моль/л она в 1.4–2.4 раза ниже, чем в случае чистой воды. Нейтральный гель гораздо менее чувствителен к добавкам соли. Его степень набухания снижается всего лишь на 16% при переходе от воды к 1 М раствору NaCl. При высоких концентрациях соли различия в степени набухания между заряженными и нейтральными гелями практически исчезают, показывая, что ионный вклад в осмотическую часть давления набухания становится мал по сравнению с полимерным.

В отличие от обычных кривых набухания полиэлектролитных гелей в солевых растворах [15, 16] кривые на рис. 1, относящиеся к заряженным гелям, не выходят на плато в области высоких c_s . Это согласуется с тем фактом, что степень набухания нейтрального геля также зависит от концентрации соли (рис. 1, кривые 1, 3, 4). И то, и другое обусловлено, по-видимому, высыпанием незаряженных цепей ПЭО, составляющих сетку. Высыпание линейного ПЭО из водных растворов, которое обычно объясняют разрушением водородных связей между молекулами воды и полимера, хорошо известно. Оно проявляется, например, в уменьшении характеристической вязкости или температуры фазового разделения растворов ПЭО [17, 18]. Высыпание нейтральных сеток из ПЭО изучено меньше, однако известно, что добавки NaCl слабо влияют на набухание радиационно сшитого ПЭО [9].

Резюмируя, отметим, что снижение степени набухания заряженных гелей в растворах NaCl обусловлено как уменьшением вклада подвижных ионов в осмотическую часть давления набу-

хания, так и высыпанием межузловых цепей ПЭО. Последнее играет заметную роль только при высоких концентрациях NaCl.

Из рис. 1 видно, что гели с разными ионогенными группами практически одинаково ведут себя при набухании в солевых растворах. Это дает некоторые основания считать, что их поведение определяется универсальными физическими факторами, такими как концентрация (и валентность) ионов в растворе, и не зависит от природы введенных ионогенных звеньев. Наблюдаемые различия в кривых $Q(c_s)$ связаны главным образом с различиями в ММ макромономера, из которого получен гель. Как можно было ожидать, макромономер с меньшей длиной цепи приводит к гелям с более низким равновесным набуханием (рис. 1, кривые 2, 5). Это согласуется также с упругими характеристиками гелей.

Упругие свойства

Зависимости модуля упругости от степени набухания для всех полученных гелей показаны на рис. 2 в двойных логарифмических координатах. Крайние левые точки этих зависимостей относятся к образцам в состоянии их приготовления, а остальные данные – к равновесному набуханию в водно-солевых растворах разной концентрации. Во всех случаях модуль уменьшается с увеличением степени набухания геля. В пределах ошибки измерений он следует степенному закону $G \sim Q^{-1/3}$ (прямые линии на рис. 2), предсказываемому теорией высокомодульности [19, 20]. Это дает основание полагать, что в исследуемых гелях цепи сетки подчиняются гауссовой статистике и аффинно деформируются при набухании.

Как видно из рис. 2, модуль геля тем выше, чем ниже ММ исходного макромономера. Поскольку объемные доли полимера в гелях в состоянии их приготовления были близки, эти различия отражают различия в плотности сетки. Они связаны главным образом с тем, что число цепей макромономера в единице объема раствора при гелеобразовании, определяющее концентрацию эластически эффективных цепей сетки, было обратно пропорционально ММ макромономера. Дополнительным фактором в данном случае является более высокая средняя функциональность макромономера с $M = 4000$, т.е. более высокое содержание

в нем диметакрилата ПЭО, ответственного за сшивание [4].

Различия в значениях G для гелей, полученных из одного и того же макромономера (прямые 1–4 на рис. 2), менее понятны. По-видимому, они связаны с различиями в степени совершенства сеток и, по крайней мере отчасти, с различиями в значениях c_0 . Их детальный анализ не входил в задачи настоящей работы.

Упругое поведение ионного геля на основе макромономера с $M = 4000$ заслуживает отдельного комментария. Как уже отмечалось, оно описывается законом $G \sim Q^{-1/3}$, характерным для сеток с гауссовой упругостью цепей (прямая 5 на рис. 2). В то же время для нейтральных аналогов этого геля типично негауссово упругое поведение, т.е. рост модуля с увеличением степени набухания [5]. Причиной этого является высокая плотность цепей макромономера вблизи узлов сетки, приводящая к возникновению топологических ограничений, подобных тем, которые имеются в звездообразных макромолекулах. Отсутствие значительных топологических ограничений в ионном геле связано, вероятно, с тем, что в данном случае узлы сетки являются более рыхлыми, чем в нейтральных гелях. Встраивание ионного сомономера в узел (полиметакрилатную цепь) приводит, очевидно, к снижению плотности цепей макромономера вблизи узла.

Оsmотические свойства

Осмотическое давление π_{osm} , являющееся движущей силой набухания, не поддается прямому измерению, однако может быть определено косвенными методами [21, 22]. В частности, измерения модуля сдвига в условиях равновесного набухания могут дать информацию об осмотических свойствах геля.

Состояние равновесного набухания геля достигается тогда, когда осмотическое давление уравновешивается упругими напряжениями π_{el} , обусловленными растяжением цепей сетки [19]. Для гелей с гауссовым упругим поведением величина π_{el} практически совпадает с модулем сдвига G [22]. В этом случае величина G является мерой π_{osm} .

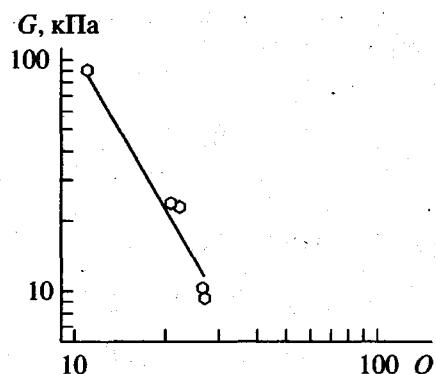


Рис. 3. Корреляция между модулем сдвига и степенью набухания для гелей, находящихся в равновесии с 0.1 М раствором NaCl.

Данное обстоятельство можно использовать для характеристики наших гелей, поскольку их упругое поведение является гауссовым (рис. 2). Величины модуля упругости указанных гелей анализируются ниже с целью оценки факторов, определяющих осмотическое давление. При этом π_{osm} представляется в виде суммы двух независимых составляющих, полимерной π_{pol} и ионной π_{ion} .

Возможность разделения π_{osm} на эти составляющие основана на том, что π_{ion} стремится к нулю с ростом концентрации соли в растворе. Для оценки π_{pol} мы полагаем, что при достаточно высокой концентрации соли ($c_s \geq 0.1$ моль/л) ионное давление мало по сравнению с полимерным. Кроме того, мы пренебрегаем зависимостью π_{pol} от c_s при $c_s \leq 0.1$ моль/л, поскольку, как уже отмечалось, при низких концентрациях NaCl высыпывание играет незначительную роль. При сделанных допущениях корреляция между величинами G и Q , измеренными в условиях равновесного набухания при $c_s = 0.1$ моль/л (рис. 3), определяет зависимость π_{pol} от Q . Можно ожидать, что эта корреляция будет описываться степенной функцией с показателем, отражающим эффективность взаимодействия полимер–растворитель. Для хорошего растворителя, каким является вода для ПЭО, этот показатель должен быть равен $-9/4$ [23].

На рис. 3 приведена прямая, имеющая наклон $-9/4$ и минимальное среднеквадратичное отклонение от экспериментальных данных. Как и ожидалось, расчетная прямая удовлетворительно согласуется с результатами измерений. Это

Таблица 2. Осмотические характеристики гелей, равновесно набухших в воде

Образец, №	c_{im} , моль/л	β_j	β_n	π_{ion} , кПа		Φ_p^*
				$G - \pi_{pol}$	RTc_{im}	
2	0.011	0.80	0.018	11.7	25.7	0.45
3	0.011	0.82	0.021	8.50	26.5	0.32
4	0.028	0.89	0.034	17.0	67.0	0.25
5	0.034	0.56	0.020	24.4	83.8	0.29

* $\Phi_p = (G - \pi_{pol})/RTc_{im}$.

Таблица 3. Влияние концентрации соли на ионную составляющую осмотического давления*

c_s , моль/л	Q	G , кПа	π_{ion} , кПа	$\pi_{ion}/(RTc_{im})$
0	42.1	16	12	0.45
0.0001	38.5	19	14	0.51
0.001	31.9	16	8	0.23
0.01	23.5	18	2	0.05

* Для образца 2 (табл. 1).

подтверждает справедливость сделанных выше допущений и показывает, что полимерный вклад в осмотическое давление при $c_s \leq 0.1$ моль/л определяется выражением $\pi_{pol} = BQ^{-0.4}$, где $B = 19150$ кПа.

Ионная составляющая осмотического давления может быть найдена как разность между величинами G и π_{pol} . Полученные таким способом результаты стоит сопоставить с предсказаниями теории Доннана, которая с успехом применялась, например, для описания осмотических свойств слабозаряженных гелей на основе акриламида [13, 14]. В рамках данной теории величина π_{ion} обусловлена трансляционной энтропией подвижных ионов в геле. Необходимость сохранения электронейтральности геля приводит к установлению равновесия Доннана с более высокой концентрацией подвижных ионов в геле, чем вне его. Возникающая при этом разность осмотических давлений и есть π_{ion} . При стремящейся к нулю

концентрации соли она сводится к давлению идеального газа противоионов

$$\pi_{ion}(c_s = 0) = RTc_{ci}, \quad (1)$$

где c_{ci} – концентрация свободных противоионов в объеме геля.

Значения π_{ion} для бессолевых гелей, рассчитанные по уравнению (1) и найденные из модуля упругости, приведены в табл. 2. Расчеты проводили при $c_{ci} = c_{im}$, поскольку исследованные ионные сомономеры являются сильными электролитами и должны быть полностью диссоциированными. Как видно, экспериментальное давление противоионов значительно ниже расчетного для всех образцов. Отношение этих величин, обычно называемое осмотическим коэффициентом Φ_p , изменяется от 0.25 до 0.45. На первый взгляд это не согласуется с существующими представлениями, так как доля ионогенных звеньев в сетке $\beta_n \approx c_{im}/(c_{EO} + c_{im})$, где c_{EO} – концентрация этиленоксидных звеньев в геле, мала (табл. 2). Однако рассматриваемые сетки заряжены существенно неоднородно. Их заряд полностью сосредоточен в узлах, роль которых играют сополимерные цепи, состоящие из незаряженных метакрилатных и ионогенных звеньев. Эти цепи являются сильно заряженными. Из табл. 2 видно, что доля ионогенных звеньев в них, т.е. величина $\beta_j = c_{im}/(c_m + c_{im})$, находится в интервале 0.56–0.89. Следовательно, низкие значения осмотического коэффициента ($\Phi_p < 1$) могут быть обусловлены частичной конденсацией противоионов.

Согласно теории Маннинга [24], конденсация противоионов в воде при комнатной температуре начинается тогда, когда расстояние между заряженными группами становится ниже бъерумовской длины $l_B \approx 0.7$ нм. В цепи, являющейся узлом сетки, среднее расстояние между ионогенными группами, обратно пропорциональное их содержанию, составляет $l = 0.28–0.45$ нм. Отсюда следует, что часть противоионов такой цепи должна быть связана с нею. Доля свободных противоионов, равная отношению l/l_B , должна находиться в пределах 0.40–0.65. Эти оценки согласуются в первом приближении с величинами Φ_p , найденными для гелей на основе макромономера с $M = 12000$ (табл. 2). Для образца 5 доля осмотически активных противоионов значительно ниже величины, предсказываемой теорией. По-видимому, не все противоионы,

которые являются свободными по Маннингу, вносят вклад в осмотическое давление. Часть из них остаются локализованными в областях геля, расположенных вблизи сильно заряженных узлов сетки [25].

Влияние концентрации соли на ионную составляющую осмотического давления показано в табл. 3. Видно, что при увеличении концентрации соли π_{ion} сначала практически не изменяется, а затем уменьшается. Отношение $\pi_{ion}/(RTc_{im})$ также почти постоянно при низких c_s и стремится к нулю при высокой концентрации соли. Такое поведение качественно согласуется с теорией Донна-на и обусловлено, по-видимому, уравниванием концентраций подвижных ионов внутри и вне геля при высоких c_s . Количественное сопоставление теории и результатов измерений на данном этапе работы преждевременно и требует проведения дальнейших экспериментов. В частности, необходимо исследование гелей с разной степенью ионизации сетки, причем наряду с измерением модуля при равновесном набухании следовало бы определять давление набухания гелей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogels in Medicine and Pharmacy / Ed. by Peppas N.A. Boca Raton: CRC Press, 1986. V. 1–3.
2. Kazanskii K.S., Dubrovskii S.A. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 104. P. 97.
3. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875
4. Казанский К.С., Дубровский С.А., Антощенко Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 816.
5. Дубровский С.А., Ракова Г.В., Лагутина М.А., Антощенко Н.В., Васильев В.В., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 527.
6. Anguade H.E., Ortega I. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 4. P. 1564.
7. Дубровский С.А., Кузнецова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 271.
8. Dubrovskii S.A., Rakova G.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7478.
9. Казанский К.С., Архипович Г.Н., Афанасьев M.B., Дубровский С.А., Кузнецова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 816.
10. Kazanskii K.S., Kuznetsova V.I., Pretula J., Penczek S. // Polym. Gels and Networks. 1996. V. 4. № 4. P. 335.
11. Copolymerization / Ed. by Ham G.E. New York; London; Sidney: Interscience, 1964.
12. Bune Ye.V., Barabanova A.I., Bogachev Yu.S., Gromov V.F. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 8. P. 1313.
13. Richka J., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2916.
14. Лагутина М.А., Дубровский С.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1587.
15. Dubrovskii S.A., Afanas'eva M.V., Lagutina M.A., Kazanskii K.S. // Polym. Bull. 1990. V. 24. № 1. P. 107.
16. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
17. Boucher E.A., Hines P.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2241; 1978. V. 6. № 3. P. 501.
18. Bailey F.E., Callard R.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. № 1. P. 56.
19. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
20. Obukhov S.P., Rubinstein M., Colby R.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 12. P. 3191.
21. Horkay F., Geissler E., Hecht A.-M., Zrinyi M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2589.
22. Horkay F., Hecht A.-M., Zrinyi M., Geissler E. // Polym. Gels and Networks. 1996. V. 4. № 5/6. P. 451.
23. Де Женн П. Концепция скейлинга в физике полимеров. М.: Мир. 1982.
24. Manning G.S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
25. Philippova O.E., Rulkens R., Kovtunenko B.I., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Wegner G. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1168.

Poly(ethylene oxide) Hydrogels with Charged Groups at Network Junctions**S. A. Dubrovskii, G. V. Rakova, M. A. Lagutina, and K. S. Kazanskii***Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—Polyelectrolyte hydrogels with neutral network chains and charged network junctions were obtained by radical copolymerization of partially methacrylated poly(ethylene glycol) ($M = 4000$ and 12000) and "small" ionogenic monomers (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, its potassium salt, and potassium methacrylate) in aqueous medium. The hydrogels exhibit a considerably higher degree of swelling in water, as compared to their neutral analogs, and the effect of the ionic comonomer upon swelling is almost independent of the comonomer nature. Addition of NaCl results in decreasing degree of swelling, which is caused by leveling of the mobile ion concentrations inside and outside a gel and, to a smaller extent, by salting out of the PEO chains between junctions. The shear modulus G of the gel decreases with increasing degree of swelling Q by the low $Q^{-1/3}$, which is consistent with the theory of Gaussian networks. The osmotic component of the swelling pressure was estimated from the value of G at equilibrium swelling and separated into the polymeric and ionic contributions. The polymeric contribution varies as $Q^{-9/4}$ which agrees with predictions of the scaling theory for a good solvent. The ionic contribution decreases regularly with increasing salt concentration, being considerably smaller than the pressure of the ideal gas of network counterions. For salt-free gels, the degree of osmotically effective counterions is 0.25–0.45. This is probably due to strongly inhomogeneous charge distribution over the network and partial condensation of counterions.