

УДК 541.64:542.952.539.199

СИЛЬНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ, ВЫЗВАННОЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ИХ КОНЦЕВЫХ ГРУПП¹

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

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

Поступила в редакцию 27.07.98 г.
Принята в печать 26.08.98 г.

Исследованы упругие свойства гидрогелей, полученных радикальной полимеризацией концевых групп диметакрилатов ПЭО с $M = 4000$ и 12000 . Для гелей, синтезированных при высоких концентрациях диметакрилата ПЭО, модуль упругости G увеличивается с ростом степени набухания Q , причем рост начинается уже при небольшом отклонении Q от своего исходного значения Q_0 . Это свидетельствует о том, что цепи ПЭО значительно растягиваются и начинают проявлять негауссовы свойства при их входжении в сетку. Предполагается, что причиной растяжения цепей ПЭО является высокая функциональность узлов сетки, роль которых играют полиметакрилатные цепи, находящиеся в водной среде, скорее всего в виде глобул. Межузловые цепи ПЭО вытягиваются вследствие топологических ограничений, подобных тем, которые имеют место в звездообразных макромолекулах или в сферических полимерных щетках с высокой плотностью цепей. Коэффициент растяжения цепей α_0 , оцененный путем описания экспериментальной зависимости $G(Q)$ в терминах обратной функции Ланжевена, увеличивается от 1.6 до 3.2 при изменении концентрации цепей от 12 до 21 мас. % и падает с повышением ММ цепей. Рассчитанная из α_0 функциональность узлов сетки по порядку величин (от 20 до 300) согласуется с имеющимися в литературе данными по степеням полимеризации макромономеров.

При теоретическом описании упругих свойств и равновесного набухания полимерных гелей обычно предполагают, что сшивание не изменяет конформацию цепей. Иначе говоря, в состоянии приготовления геля размер цепи сетки, т.е. среднее расстояние между ее концами совпадает с размером исходной свободной цепи. Такое предположение содержится, в частности, в классической теории высокомодульности [1], которая широко используется до настоящего времени. Экспериментальные данные [2, 3] свидетельствуют, однако, о том, что встраивание цепи в сетку может приводить как к уменьшению, так и к увеличению среднего расстояния между ее концами.

Имеются основания полагать, что в определенных случаях сшивание должно приводить к сильному растяжению цепей. На эту возможность указывает конформационное состояние цепей, входящих в состав звездообразных макромо-

лекул или полимерных щеток. Известно [4, 5], что в данных системах цепи вытянуты по сравнению со свободными цепями, если их плотность достаточно высока. Следует ожидать, что образование сеток с высокой функциональностью узлов будет сопровождаться сильным растяжением сшиваемых цепей.

Сильное растяжение цепей сетки можно обнаружить, измеряя модуль упругости геля G в зависимости от степени набухания Q . В режиме слабого растяжения цепей указанная зависимость, как хорошо известно, является убывающей, согласно классической теории $G \sim Q^{-1/3}$ [1]. В отличие от этого при сильном растяжении, т.е. в области негауссовой упругости цепей, модуль возрастает с увеличением степени набухания [6–9]. Описание такого роста, например, в терминах обратной функции Ланжевена позволяет оценить степень растяжения и, следовательно, длину цепей сетки [7–9].

В настоящей работе предположение о возможности сильного растяжения цепей в процессе их

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

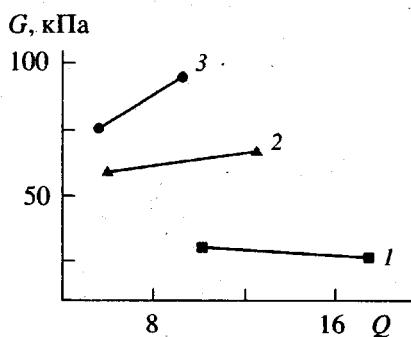


Рис. 1. Зависимости модуля сдвига G от степени набухания Q для гидрогелей, полученных из метакрилата ПЭО ($M = 4000$, образец А) при концентрациях $c_0 = 12.0$ (1), 20.0 (2) и 21.3 мас. % (3).

шивания по концам проверяется на примере полимеризации концевых групп диметакрилатов ПЭО, которая приводит к сеткам с полифункциональными узлами в виде полиметакрилатных цепей. Модуль упругости получаемых гелей изменяется как функция степени набухания, и экспериментальная зависимость $G(Q)$ анализируется в предположении негауссовой упругости межузловых цепей ПЭО. На этой основе оцениваются коэффициент растяжения цепей при сшивании и средняя функциональность узлов сетки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными объектами исследования были смеси моно- и диметакрилатов ПЭО, полученные прямым метакрилированием коммерческих ПЭГ и охарактеризованные, как описано ранее [10]. Использовали три образца метакрилатов ПЭО с $M = 4000$ (образцы А и Б) и 12 000 (образец В). Среднее количество метакрилатных групп на макромолекуле составляло для них, по данным спектрофотометрии, 1.45, 1.70 и 1.25 соответственно, а рассчитанные из этих величин доли диметакрилата в смеси P_2 равны 0.53, 0.72 и 0.39.

Сшивание цепей ПЭО путем радикальной полимеризации их концевых метакрилатных групп проводили в водной среде при 30°C в течение 48 ч, используя инициирующую систему персульфат натрия–тиосульфат натрия (по 1 г/л); во избежание деструкции сетки, обусловленной гидролизом сложноэфирных связей, полимеризацию и последующие эксперименты по набуханию проводили в 0.001 М фосфатном буфере (рН 7). Начальные концентрации метакрилатов ПЭО в растворе варьировали от 12 до 21 мас. %. В результате сшивания получили гидрогели, которые исследовали в исходном и других неравновесных состояниях, а также при равновесном набухании.

Образцы гидрогелей в виде пластин, удобных для механических испытаний, готовили в прямоугольной стеклянной кювете с набором перегородок и спейсеров, задающих толщину пластин (от 3.3 до 17.6 мм).

Степень набухания Q определяли как величину, обратную объемной доле полимера в геле, и рассчитывали из измеренной массы образца m по формуле

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

где $\rho_p = 1.25$ г/см³ и ρ_s – плотности полимера и растворителя соответственно, m_0 и c_0 – масса образца и массовая доля полимера в нем в момент приготовления геля.

Сдвиговый модуль геля G измеряли методом пенетрации, используя сферические инденторы с радиусами 1.9 и 3.4 мм. Условия эксперимента и процедура расчета модуля из деформационных кривых подробно описаны ранее [8, 9].

Для изменения Q создавали условия, при которых вода медленно испарялась из равновесно набухшего или исходного геля. После испарения небольшого количества воды образец помещали на несколько дней в закрытый сосуд для восстановления его однородности. Для гомогенизированного образца измеряли величины m и G , а затем проводили испарение следующей порции воды. Процедуру повторяли до тех пор, пока не перекрывался желаемый диапазон Q ; минимальная величина Q была приблизительно вдвое ниже степени набухания при приготовлении геля Q_0 . Для изменения Q в обратную сторону к гелю, степень набухания которого была ниже равновесной, небольшими порциями добавляли воду и опять-таки выдерживали его в закрытом сосуде. Измерения $G(Q)$, проведенные при испарении и при добавлении воды, дали близкие результаты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось, о масштабе растяжения цепей сетки можно судить по характеру зависимости $G(Q)$. Падение модуля с ростом степени набухания (по закону $G \sim Q^{-1/3}$) свидетельствует о слабом растяжении цепей, тогда как увеличение модуля указывает на то, что оно является сильным.

На рис. 1 показаны тенденции изменения G при переходе геля из состояния приготовления (точки слева) к равновесному набуханию. Представленные данные относятся к гелям, полученным из метакрилата ПЭО с $M = 4000$ при разных

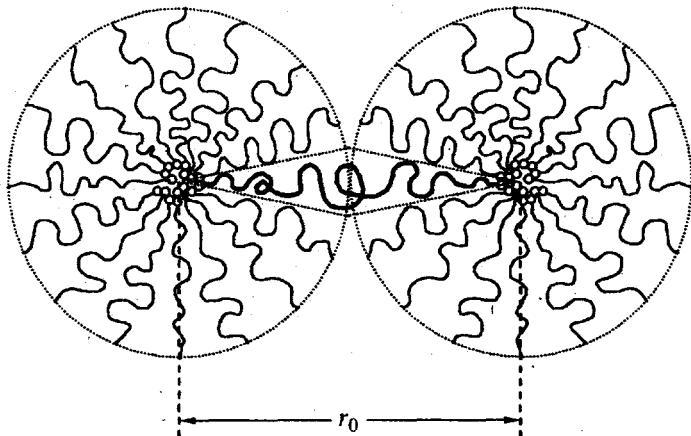


Рис. 2. Схема фрагмента сетки, образующейся в результате полимеризации концевых метакрилатных групп цепей ПЭО. Кружками обозначены звенья полиметакрилатных цепей–полифункциональных узлов сетки, сплошными линиями – межузловые цепи ПЭО (только одна из них показана полностью).

концентрациях исходного полимера c_0 . Видно, что падение модуля имеет место только в том случае, когда гель приготовлен при низкой концентрации метакрилата ПЭО. При высоких c_0 модуль геля растет с увеличением Q , причем негауссово упругое поведение проявляется при значениях Q , близких к Q_0 .

Результаты, приведенные на рис. 1, указывают на то, что в случае метакрилата ПЭО с $M = 4000$ и высоких c_0 межузловые цепи сетки сильно растянуты уже в состоянии ее приготовления. Набухание вызывает лишь небольшое дополнительное растяжение этих цепей. Действительно, при переходе из состояния приготовления к равновесному набуханию степень растяжения цепей сетки возрастает не более, чем в 1.2–1.3 раза, если их деформация является аффинной. Вместе с тем, исходные (не сшитые) цепи ПЭО должны быть далеки от полного растяжения, поскольку они очень гибкие и довольно длинные ($X \sim 100$ звеньев). Как показывают оценки, сделанные в предположении, что статистический сегмент содержит три звена ПЭО и объемные взаимодействия экранируются при высоких концентрациях полимера, их степень растяжения составит $1/\sqrt{X/3} \approx 0.17$. Можно полагать, таким образом, что именно сшивание приводит к сильному растяжению цепей ПЭО. Причиной растяжения могут быть топологические ограничения, связанные с высокой функциональностью образующихся узлов сетки, т.е. с высокой плотностью цепей ПЭО вблизи узлов. Эти ограничения подобны тем, которые имеют место в полимерных звездах с большим числом лучей и сферических щетках с высокой плотностью прививки [4, 5]. Чтобы описать их более подробно, конкретизируем предполагаемую топологию изучаемых нами сеток.

Узлами в них являются, как уже отмечалось, гидрофобные полиметакрилатные цепи, образующиеся в результате полимеризации концевых групп метакрилатов ПЭО. В водной среде геля они должны находиться в состоянии, близком к глобуллярному. Каждое звено полиметакрилатной цепи соединено с концом цепи ПЭО, следовательно, число таких звеньев определяет функциональность узла f . Соответствующая этим представлениям схема фрагмента сетки приведена на рис. 2, где для простоты лишь одна межузловая цепь показана целиком. Согласно схеме, каждая межузловая цепь вблизи узла сетки ориентирована радиально, т.е. заключена в некотором конусе, образованном соседними цепями, что ограничивает ее конформацию. Чем выше функциональность узла f , т.е. плотность цепей в его окрестности, тем меньше телесный угол ограничивающего конуса ($4\pi/f$) и тем сильнее должны быть вытянуты цепи. Цепь, ограниченная в конусе, имеет вытянутую конформацию по той же причине, что и цепь, заключенная в трубку, диаметр которой меньше размера свободного полимерного клубка [11]. Отличие состоит в том, что в нашем случае растяжение цепи неоднородно и максимально вблизи узлов сетки.

В рамках сформулированных представлений можно сделать некоторые оценки, используя развитый нами ранее подход [7–9], основанный на хорошо известном описании упругости сильно растянутых полимерных цепей в терминах обратной функции Ланжевена [12, 13]. В настоящей работе этот подход несколько модифицирован (см. Приложение), чтобы принять во внимание изменение размера цепей при образовании сетки. Модуль геля G рассчитывали по уравнению (П-3),

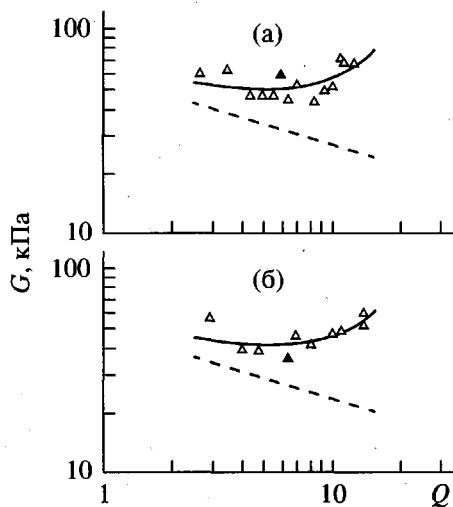


Рис. 3. Зависимости модуля сдвига от степени набухания для гидрогелей, полученных из метакрилатов ПЭО А (а) и Б (б), имеющих одинаковые ММ (4000) и разные средние числа метакрилатных групп на цепь; $c_0 = 20.0$ (а) и 19.3 мас. % (б). Сплошные кривые – аппроксимирующие функции, рассчитанные по уравнению (П-3), штриховые прямые – гауссова составляющая модуля (см. текст). Темные точки соответствуют гелям в состоянии их приготовления.

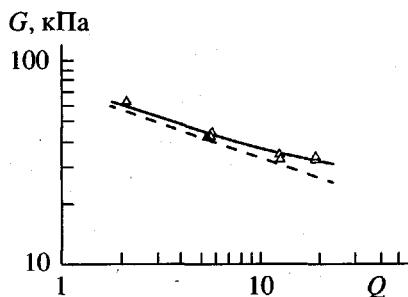


Рис. 4. Зависимость модуля сдвига от степени набухания для геля на основе метакрилата ПЭО с $M = 1.2 \times 10^4$ (образец В). $c_0 = 21.4$ мас. %. Сплошная кривая – аппроксимирующая функция, рассчитанная по уравнению (П-3), штриховая прямая – гауссова составляющая модуля. Темная точка соответствует гелю в состоянии его приготовления.

выведенному в Приложении, как функцию степени набухания и двух параметров: γ_0 (степень растяжения цепей сетки в состоянии ее приготовления) и G_0 (гауссова составляющая модуля в состоянии приготовления геля). Значения γ_0 и G_0 , соответствующие наименьшему отклонению расчетной зависимости $G(Q)$ от экспериментальной, находили методом нелинейной регрессии. Результаты проведенных расчетов рассматриваются ниже.

На рис. 3 показаны экспериментальные зависимости $G(Q)$ для гелей на основе метакрилатов ПЭО с $M = 4000$. Наряду с данными для исходного (темные точки) и равновесно набухшего состояний геля на рисунке приведены и данные для других степеней набухания. Сплошные кривые представляют собой аппроксимирующие функции, рассчитанные по уравнению (П-3). Видно, что эти функции удовлетворительно согласуются с экспериментальными зависимостями $G(Q)$. На рис. 3 штриховой линией показаны также гауссова составляющая модуля упругости, рассчитанные по уравнению $G_G = G_0(Q/Q_0)^{-1/3}$. Из их сравнения с данными опытов видно, что негауссова эффекты вносят значительный вклад в наблюдаемый модуль даже в состоянии приготовления геля. В частности, для геля, полученного из метакрилата ПЭО А при $c_0 = 20$ мас. %, экспериментальное значение модуля в этом состоянии (59 ± 6 кПа) существенно превышает соответствующую гауссову составляющую модуля ($G_0 = 32$ кПа). Величина γ_0 , характеризующая степень растяжения цепей сетки в состоянии ее приготовления для рассматриваемого геля составляет ~ 0.54 . Очевидно, что она значительно больше степени растяжения свободных цепей ПЭО при их сшивании, которая, согласно сделанным выше оценкам, равна ~ 0.17 . Таким образом, в данном случае цепи сетки действительно сильно растянуты уже в состоянии ее приготовления.

На рис. 4 показана экспериментальная зависимость $G(Q)$ для геля на основе метакрилата ПЭО с $M = 12\,000$. Эта зависимость является монотонно убывающей и практически совпадает со степенной, хотя она соответствует гелю, приготовленному при высокой c_0 , для которой в случае более коротких исходных цепей ($M = 4000$) наблюдается негауссово упругое поведение. Рассчитанная по уравнению (П-3) аппроксимирующая функция (сплошная кривая) близка к штриховой прямой, представляющей гауссову составляющую модуля. Отсюда вытекает, что негауссова составляющая модуля незначительна, следовательно, даже предельная степень растяжения цепей сетки не слишком высока.

Сопоставление результатов, представленных на рис. 3 и 4, приводит к выводу, что при близких значениях c_0 длинные цепи растягиваются при сшивании слабее, чем короткие. Это может быть связано с тем, что функциональность узлов сетки, т.е. степень полимеризации полиметакрилатных цепей, падает с ростом ММ метакрилата ПЭО вследствие уменьшения концентрации полимеризуемых (концевых) групп. Вместе с тем в соответствии с моделью узла (рис. 2) даже при равных

значениях f длинные межузловые цепи должны быть в среднем менее растянуты, чем короткие, поскольку конформационные ограничения действуют в основном вблизи узлов.

Коэффициент растяжения цепей ПЭО при их сшивании α_0 , т.е. отношение размера сшитых цепей к размеру исходных свободных цепей рассчитывали по соотношению $\alpha_0 = \gamma_0 N^{1/2}$, где γ_0 – параметр уравнения (П-3), соответствующий наилучшей аппроксимации экспериментальной зависимости $G(Q)$. При этом число статистических сегментов в цепи N находили из ММ метакрилата ПЭО, полагая, что сегмент содержит три звена ПЭО; размер сегмента оценен нами из данных, приведенных в монографии [13]. Результаты расчета α_0 показаны на рис. 5 в зависимости от c_0 . Как видно, расстояние между концами цепи значительно (в 1.6–3.2 раза) увеличивается вследствие ее встраивания в сетку. Коэффициент растяжения цепи тем выше, чем выше концентрация метакрилата ПЭО при сшивании. Рост ММ метакрилата ПЭО приводит к падению α_0 . Такой характер изменения α_0 может быть обусловлен совместным действием двух упомянутых выше факторов.

Согласно развивающейся точке зрения, наблюдаемые изменения α_0 (рис. 5) вызваны изменениями функциональности узлов сетки. В связи с этим представляет интерес оценка f , которую можно выполнить, исходя из значений начальной степени растяжения цепей сетки γ_0 , найденных из экспериментальных данных.

Для оценки f рассматривали простую модель сетки в состоянии ее приготовления. В данной модели среднее расстояние между узлами сетки, зависящее от f , совпадает со средним расстоянием между концами цепи ПЭО, определяемым как $r_0 = \gamma_0 b X$, где b и X – размер и число звеньев в цепи. Окрестность каждого узла, имеющая объем r_0^3 , содержит $Xf/2$ звеньев ПЭО (рис. 2), и их концентрация здесь равна средней концентрации звеньев в образце, которая задается величиной c_0 или $\Phi_0 = 1/Q_0$. В соответствии с этим предположением, эквивалентным условию отсутствия взаимопроникновения цепей сетки,

$$f = 2P_2\Phi_0 X^2 \gamma_0^3 \quad (1)$$

Здесь P_2 – феноменологический коэффициент, равный доле диметакрилатов ПЭО в используемой смеси олигомеров.

Результаты оценки f показаны на рис. 6. Как видно, функциональность узлов сетки лежит в интервале ~20–300 и увеличивается с ростом концентрации метакрилата ПЭО c_0 (от 12 до 21 мас. %). При фиксированной c_0 величина f уменьшается с

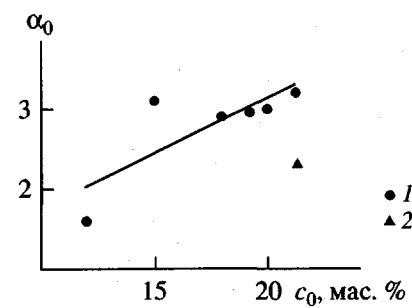


Рис. 5. Коэффициент растяжения цепей при сшивании α_0 как функция их концентрации c_0 для метакрилатов ПЭО с $M = 4000$ (1) и 12 000 (2).

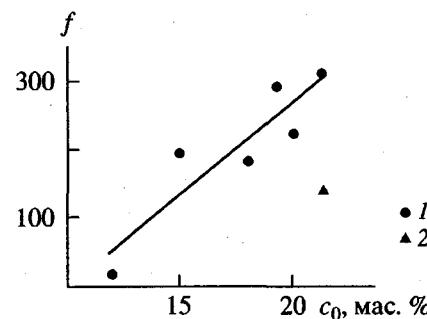


Рис. 6. Функциональность узлов f в зависимости от концентрации сшиваемых цепей c_0 для сеток, полученных из метакрилатов ПЭО с $M = 4000$ (1) и 12 000 (2).

увеличением ММ сшиваемых цепей. Эти тенденции можно понять, если учесть, что узлами в рассматриваемых сетках являются полиметакрилатные цепи, образующиеся в результате радикальной полимеризации. Они согласуются с обсуждавшимся выше влиянием концентрации полимеризуемых групп на длину цепи. Что же касается абсолютных значений f , то они гораздо выше, чем функциональность узлов в обычных сетках. Их можно споставить с известными из литературы степенями полимеризации концевых групп макромономеров, например, ПС, где они составляют от 40 до 70 [14], т.е. являются величинами того же порядка, что и f .

Сделанные оценки f представляются вполне логичными и с точки зрения возможности реализации сильного растяжения цепей. Чтобы убедиться в этом, обратимся к предсказаниям скейлинговой теории растворов звездообразных макромолекул [4]. Согласно данной теории, среднеквадратичное расстояние между концами луча звезды в случае разбавленного раствора в θ -растворителе можно представить в виде $R_0 \sim (fX)^{1/2}f^{-1/4} =$

$= X^{1/2}f^{1/4}$, где f – число лучей в звезде, а X – их степень полимеризации. Учитывая, что линейная цепь с тем же значением X в θ -растворителе имеет размер $R_{j0} \sim X^{1/2}$, отсюда можно найти коэффициент растяжения цепи, обусловленный ее вхождением в звезду: $\alpha_0 = f^{1/4}$. Из полученного выражения следует, что значения α_0 от 2 до 3, соответствующие наблюдаемым при образовании гелей (рис. 5), должны реализоваться для изолированной звезды с числом лучей f от 16 до 81. Эти значения f удовлетворительно согласуются с результатами расчетов f , показанными на рис. 6. В случае полуразбавленных растворов соответствующие теоретические значения f должны быть еще выше, и, следовательно, их согласие с нашими результатами будет лучше.

В заключение подчеркнем, что в случае гелей, получаемых из метакрилатов ПЭО, негауссовые эффекты проявляются при значениях Q , близких к Q_0 . Это существенно отличает их от других гелей с гибкими полимерными цепями. Действительно, негауссово упругое поведение характерно, например, и для заряженных полиакрилатных гидрогелей, однако при сравнимой плотности сшивания (длине цепей сетки) для них оно наблюдается только при очень сильном набухании ($Q \sim 10Q_0$) [6–9]. Указанные различия в упругих свойствах гелей обусловлены, по нашему мнению, топологией сеток, т.е. функциональностью узлов. Именно соединение большого количества концов полимерных цепей в узел приводит к возникновению значительных топологических ограничений и к существенному возмущению конформации этих цепей.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Негауссова упругость полимерных гелей

С учетом конечной растяжимости полимерных цепей модуль сдвига геля можно записать в виде [7]

$$G = G_G(\beta/\gamma + \partial\beta/\partial\gamma)/6, \quad (\text{П.1})$$

где G_G – модуль при слабом растяжении цепей, γ – степень растяжения цепей сетки, определяемая как отношение размера цепи сетки к ее контурной длине, β – обратная функция Ланжеvена от величины γ , т.е. задается соотношением $\gamma = -\coth\beta - 1/\beta$. Согласно классической теории высокоэластичности [1],

$$G_G = ARTn_c\phi(r/r')^2 \quad (\text{П.2})$$

Здесь n_c – концентрация эластически активных цепей в сухой сетке, ϕ – объемная доля полимера в геле, r и r' – среднеквадратичные расстояния

между концами цепи сетки при концентрации ϕ и в состоянии начала отсчета деформации. Коэффициент A зависит от ограничений, налагаемых на флуктуации узлов сетки, и лежит в интервале от $(1-2/f)$ до 1, определяемом предсказаниями фантомной [15] и аффинной [1] моделей сеток соответственно. При большой функциональности узлов f , которая предполагается для рассматриваемых сеток, обе эти модели приводят к $A = 1$, что соответствует полному подавлению флуктуаций узлов сетки.

Чтобы найти зависимость $G(Q)$, отношение r/r' и величину γ нужно представить в виде функций от Q или $\phi = 1/Q$. Для этого будем предполагать, что при набухании цепи сетки деформируются аффинно с макроскопическим образом геля, и запишем размер цепи сетки в виде $r = (\phi/\phi_0)^{-1/3}r_0$, где r_0 и ϕ_0 – соответственно размер цепи сетки и объемная доля полимера в геле в состоянии приготовления. Введем коэффициент растяжения цепей $\alpha_0 (\geq 1)$, связанный с их сшиванием, с помощью соотношения $r_0 = \alpha_0 r_{j0}$ (r_{j0} – размер свободной цепи в растворе в условиях гелеобразования). Полагая, что в состоянии начала отсчета цепи сетки имеют невозмущенную гауссову конформацию [16], определим размер цепи сетки в этом состоянии как размер свободной цепи в θ -условиях: $r' = aN^{1/2}$, где N – число статистических сегментов в цепи сетки, a – длина сегмента. Хотя вода является хорошим растворителем для ПЭО (параметр взаимодействия χ составляет по разным оценкам от 0.41 до 0.425 [10]), будем считать, что размер свободных цепей при сшивании также определяется соотношением, справедливым для θ -температуры: $r_{j0} \approx aN^{1/2}$. Это оправдано тем, что сшивание было проведено при высоких концентрациях цепей ПЭО ($\phi_0 > 0.1$), т.е. в условиях, при которых, согласно данным работы [17], объемные взаимодействия звеньев должны быть полностью экранированы.

После простых преобразований получим концентрационную зависимость модуля упругости геля

$$G = G_0(\phi/\phi_0)^{1/3}(\beta/\gamma + \partial\beta/\partial\gamma)/6 \quad (\text{П.3})$$

Здесь $G_0 (=ARTn_c\phi_0\alpha_0^2)$ – гауссова составляющая модуля в состоянии приготовления геля. Степень растяжения цепей сетки $\gamma \equiv r/Na$ зависит от концентрации полимера следующим образом: $\gamma = \gamma_0(\phi/\phi_0)^{-1/3}$, где исходная степень растяжения $\gamma_0 = N^{-1/2}\alpha_0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
2. Tobolsky A.V., Katz D., Takahashi M., Schaffhauser R. // J. Polym. Sci. 1964. V. 2. № 6. P. 2749.
3. Allen G. // Proc. Roy. Soc. 1976. V. 351. № 1666. P. 381.
4. Birshtein T.M., Zhulina E.B., Borisov O.V. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1078.
5. Zhulina E.B., Borisov O.V., Pryamitsyn V.A., Birshstein T.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 140.
6. Oppermann W., Rose S., Rehage G. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. № 2. P. 175.
7. Dubrovskii S.A., Ilavsky M., Arkhipovich G.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 5. P. 587.
8. Дубровский С.А., Кузнецова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 271.
9. Dubrovskii S.A., Rakova G.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7478.
10. Казанский К.С., Дубровский С.А., Антощенко Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 816.
11. Де Жен П. Концепция скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
12. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
13. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
14. Tsukahara Y., Mizuno K., Segawa A., Yamashita Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1546.
15. James H.M., Guth E. // J. Polym. Sci. 1949. V. 4. № 2. P. 153.
16. Khokhlov A.R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
17. Graessley W.W. // Polymer. 1980. V. 21. № 3. P. 258.

Strong Stretching of Polymer Chains Caused by Polymerization of Their End Groups

S. A. Dubrovskii, G. V. Rakova, M. A. Lagutina, N. V. Antoshchenko,
V. V. Vasil'ev, and K. S. Kazanskii

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—The elastic properties of hydrogels obtained by end-group radical polymerization of poly(ethylene oxide) dimethacrylates with $M = 4000$ and 12000 were studied. For gels prepared at high concentration of poly(ethylene oxide) dimethacrylate, the shear modulus G increases with increasing degree of swelling Q . The increase in G is observed even at small deviation of Q from the initial value Q_0 . This indicates that poly(ethylene oxide) (PEO) chains are considerably stretched and begin to exhibit non-Gaussian properties when incorporated into the network. It is supposed that stretching of the PEO chains is due to high functionality of the network junctions. In the case studied, the network junctions are represented by polymethacrylate chains, which most likely form globules in an aqueous medium. The PEO chains connecting network junctions are stretched due to topological restrictions similar to those occurring in starlike macromolecules or spherical polymer brushes with high grafting density. The stretching coefficient α_0 estimated by describing the experimental dependence $G(Q)$ in terms of the inverse Langevin function increases from 1.6 to 3.2 when the concentration of chains varies from 12 to 21 wt %, and decreases with increasing molecular mass of the chains. The functionality of the network junctions, calculated from α_0 , falls within the range from 20 to 300, which is consistent in the order of magnitude with the data available in the literature on the degree of polymerization of macromonomers.