

УДК 541.64:532.73

НОВЫЕ СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ЦЕПЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2002 г. М. А. Лагутина, Г. В. Ракова, Н. В. Ярыгина,
С. А. Дубровский, К. С. Казанский

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 30.10.2001 г.

Принята в печать 12.02.2002 г.

Радикальной сополимеризацией метакриловой кислоты с метакрилатными бисмакромономерами ПЭО разной ММ в водно-спиртовой среде получены гидрогели, сетка которых состоит из ковалентно связанных и соизмеримых по длине цепей полиметакриловой кислоты и ПЭО. Набухание гидрогелей характеризуется коллапсом в области рН от 4 до 6, обусловленным образованием прочного интерполимерного комплекса. При более высоких значениях рН гидрогели находятся в полиэлектролитном режиме со степенью набухания Q порядка 50–200 мл/мл, тогда как при $\text{pH} < 4$ – в сколлапсированном состоянии ($Q \sim 1.5$ –2.0 мл/мл). Показано, что положение кривой коллапса на шкале рН и его амплитуда не зависят от длины комплементарных цепей, если образующие комплекс звенья взяты в стехиометрических количествах. У гидрогелей с избыточным (до 77 мол.%) содержанием ПЭО амплитуда коллапса падает как из-за набухания не связанных в комплекс фрагментов ПЭО-цепей, так и в связи с уменьшением длины полиэлектролитных цепей и вклада противоионов в давление набухания заряженной сетки. Изучены закономерности изменения модуля упругости гидрогелей в зависимости от рН и ионной силы раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Сетчатые ПЭО и гидрогели на их основе являются довольно распространенными объектами теоретических исследований и практического применения [1]. Высокая гидрофильность ПЭО позволяет гидрогелям этого типа при низкой плотности сшивания достигать значительных для нейтральных сеток величин набухания Q (до 250 мл/мл [2]). Наряду с радиационным сшиванием ПЭО (работа [2] и цитируемая в ней литература) и реакциями ПЭГ с полифункциональными изоцианатами [1, 3] в последние годы все более популярной в синтезе сетчатых ПЭО становится радикальная полимеризация реакционноспособных производных ПЭГ в водной среде [4–9].

Неоспоримые достоинства этого подхода, совершенно не типичного для химии ПЭО, были

продемонстрированы на примере метакрилатных бисмакрономеров ПЭО [4, 5]. Этот термин в данном случае относится к частично метакрилованным ПЭГ, функциональность которых (порядка 1.5) обеспечивает, с одной стороны, образование сетки, с другой, – малую долю свободного ПЭГ. Преимуществом такого подхода является возможность широкой вариации абсолютных величин и характера набухания образующихся гелей за счет универсальной реакционной способности метакрилатных концевых групп, позволяющей вводить в структуру сеток звенья различной природы. Ранее эти возможности были проиллюстрированы синтезом частично заряженных ПЭО гидрогелей [7], а также сеток, модифицированных различными по природе метакрилатами [8, 9].

Большой интерес представляет соединение в одной сетке цепей ПЭО и поликислот, способных к образованию интерполимерного комплекса (ИПК). В водных средах наиболее детально изучено комплексообразование полиметакриловой кислоты (ПМАК) с ПЭО [10]. Важно отметить, что при

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

E-mail: gels@chph.ras.ru (Лагутина Марина Александровна).

образовании ИПК из линейных полимеров в растворах прочность комплекса и степень связывания высокомолекулярной ПМАК ($M \sim 10^5$) с ПЭГ резко возрастает с повышением ММ последнего.

В шитых системах влияние комплексообразования между ПЭО и ПМАК изучено в разных вариантах. В работах Филипповой [11], например, изучено состояние шитой ПМАК в растворах линейного ПЭГ разной концентрации и ММ. Сорбция ПЭГ гидрогелем и образование комплекса приводят к коллапсу сетки, резкость и амплитуда которого растут с ММ линейного полимера и снижаются при увеличении плотности сетки, т.е. уменьшении длины межузловой цепи ПМАК.

В работах Osada аналогичные взаимодействия пленок или мембран шитой ПМАК с растворами линейного ПЭГ были использованы для моделирования механохимических устройств, в которых резкое изменение конформации цепей сетки при коллапсе было стимулом механической работы. Эти исследования детально освещены в обзоре [12].

В серии работ Ferras с соотр. [13, 14] впервые получены и исследованы гидрогели, в которых относительно короткие цепи ПЭО ($M = 100\text{--}1000$) ковалентно привиты к цепям ПМАК, образующим сетку. Гели этого типа синтезированы путем радикальной сополимеризации метакриловой кислоты (МАК), метакрилата метилового эфира ПЭГ и диметакрилата тетраэтиленгликоля как сшивающего агента, определяющего плотность сетки.

Во всех этих случаях характеристики набухания сеток в качественном отношении одинаковы, сильно зависят от рН и ионной силы раствора, температуры, состава и структуры сетки. Значительно отличаются лишь зависимости набухания от длины цепи ПЭО, как правило, более короткой, чем ПМАК.

Синтез интерполимерных комплексов путем трехмерной полимеризации бисмакрономеров ПЭО с относительно высокими ММ (свыше 1000) практически не изучен и его разработка в рамках развиваемого нами подхода представляется совершенно естественной. Это может дать новые возможности контроля структуры и характеристик образующихся гидрогелей за счет ММ макромономера, а также соотношения ионогенного мономера и макромономера, т.е. состава композиции. Задачами данной работы являлись, таким образом, синтез гидрогелей на основе ПМАК и метакрилатных бисмакрономеров ПЭО, входящих в состав сетки в различных соотношениях, а также изучение их набухания и упругости в широком диапазоне рН и ионной силы среды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных веществ в работе использовали метакрилатные бисмакромономеры ПЭО с $M \times 10^{-3} = 4, 6$ и 12 и средней функциональностью $f_n = 1.55 \pm 0.02$, полученные и охарактеризованные согласно работам [4, 5], а также МАК (х.ч.) и ее калиевую соль (МАК-К, х.ч.). Последнюю дополнительно очищали перекристаллизацией из этанола.

Полимерные сетки непосредственно в форме гидрогелей синтезировали, используя радикальную сополимеризацию под действием иницирующей системы $K_2S_2O_8\text{--}Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (по 0.7 г/л каждого компонента). Поскольку в водном растворе макрономеров МАК ограниченно растворима, в качестве растворителя в синтезе применяли смесь воды и спирта в соотношении 2.0 по объему. Чтобы исключить образование ИПК между ПМАК и ПЭО в ходе синтеза, полимеризацию проводили в нейтральной среде (рН ~ 7), используя фактически МАК и МАК-К как компоненты буферного раствора. Их соотношение в реакционной смеси рассчитывали с помощью обычных уравнений и константы диссоциации МАК ($K_D = 4.8 \times 10^{-5}$ моль/л). Проведение сополимеризации при рН < 6 приводит к выпадению осадка ИПК в самом начале реакции. Ниже дано описание процедуры синтеза гелей.

В сосуд с растворителем (~ 20 мл) вводили последовательно бисмакрономер, МАК и МАК-К в требуемых количествах, в каждом случае дожидаясь гомогенизации системы. Используемую воду предварительно освобождали от O_2 кипячением в токе аргона, и все последующие манипуляции проводили в инертной атмосфере. Компоненты инициатора вводили в виде водных растворов (~ 1 мл), смесь тщательно перемешивали и заливали в реакционную ячейку с перегородками, что обеспечивало получение гидрогелей в форме пластин толщиной 0.3–1.0 см. Полимеризацию проводили при $30^\circ C$ в течение 48 ч до полной конверсии мономеров; золь-фракция была пренебрежимо малой и содержала незначительную долю метакрилатных групп (см. работу [7]).

После синтеза образцы гелей длительно выдерживали в водной среде при рН ~ 7 , а затем помещали в растворы с разными значениями рН и ионной силы I . В опытах по влиянию рН на набухание гелей использовали фосфатный и ацетатный буферные растворы с $I = \text{const}$ [15], тогда как в опытах при рН > 6.0 , т.е. в области отсутствия комплексообразования, величину I изменяли дозированным введением NaCl. Величины объемной степени набухания Q (мл/мл) и модуля упру-

Таблица 1. Условия синтеза, состав и оценки длины цепей в полимерных сетках, состоящих из ПЭО и ПМАК*

Образец, №	Макромномер		[МА], моль/л		Стехиометрия**	Длина цепи*** ν	
	$M \times 10^{-3}$	[МА], моль/л	МАК	МАК-К		ПЭО	ПМАК
1	4	0.0259	0.867	0.653	1.03	91	60
2	6	0.0177	0.830	0.803	0.98	136	93
3	12	0.0089	0.817	0.809	0.99	273	185
4	12	0.0092	0.498	0.523	1.64	273	112
5	12	0.0099	0.403	0.190	3.04	273	61

* Инициатор $K_2S_2O_8-Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (по 0.7 г/л), 30°C, 48 ч, вода-этанол (соотношение 2.0 по объему).

** Мольное соотношение звеньев ПЭО : ПМАК.

*** Рассчитана из ММ исходного ПЭГ для цепей ПЭО и по уравнению (1) – для цепей ПМАК.

гости G (кПа) гидрогелей измеряли и рассчитывали, как это описано в работах [5, 7].

Концентрации метакрилатных групп [МА] в сомономерах при синтезе, состав и значения длины цепи полимерных сеток, исследованных в данной работе, приведены в табл. 1. Длина цепи ν (т.е. число мономерных звеньев в цепях ПЭО и ПМАК, образующих сетку) оценена соответственно из ММ бисмакромономера и соотношения разных типов метакрилатных групп в мономерной смеси

$$\nu_{\text{ПМАК}} \sim ([\text{МА}]_{\text{МАК}} + [\text{МА}]_{\text{МАК-К}})/[\text{МА}]_{\text{ПЭО}} \quad (1)$$

Как видно, в изучаемой серии есть образцы, в которых мольное соотношение $\beta = \text{ПЭО}:\text{ПМАК}$ отвечает стехиометрии ИПК ($\beta \sim 1$), но ММ бисмакрономеров различны, а также нестехиометрические гели с $\beta > 1$. Этот набор образцов достаточно представительен, чтобы понять основные эффекты в их набухании и упругости. Результаты исследования этих образцов приведены и обсуждаются ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Со структурной точки зрения получаемые в данной работе сетки образованы цепями двух типов с трифункциональными узлами разветвления, в которых конец цепи ПЭО соединен с цепью ПМАК. Полная длина цепей ПМАК, образующихся при радикальной сополимеризации МАК и концевых групп бисмакрономеров, как правило, велика, и их можно рассматривать как привитые сополимеры с боковыми ветвями ПЭО. Исходя из низкой доли метакрилатных концевых групп макрономеров (0.3–2 мол.%), можно полагать в первом приближении, что они встраиваются в эту цепь одиночными звеньями, между которыми находится среднее число $\nu_{\text{ПМАК}}$ мономер-

ных звеньев, приведенное в табл. 1. Естественно, что как основная цепь ПМАК, так и ее участки между узлами имеют обычное для радикальной сополимеризации распределение по длинам. Цепи ПЭО, напротив, практически монодисперсны, но присутствуют в реакционной смеси в качестве ди- и монометакрилатов ПЭГ. Первые из них образуют эластически активные, вторые – свободно висащие цепи. Доли тех и других определяются средней функциональностью бисмакромономера и в данном случае в предположении простейшей статистики [5] должны быть близки к 0.60 и 0.35 соответственно.

Рассмотрим основные закономерности набухания сеток такой структуры.

Равновесное набухание в водных средах

Для изучения влияния рН на набухание гелей образцы выдерживали в буферных растворах до достижения равновесия. Ионная сила растворов при этом была фиксирована. Зависимости степени набухания от рН для стехиометричных гелей на основе макрономеров разной ММ представлены на рис. 1.

Видно, что для всех гелей в области перехода ПМАК в диссоциированное состояние ($\text{pH} = 4-6$) происходит характерный для такого рода систем резкий скачок степени набухания. Средние величины Q для нижнего и верхнего плато приведены в табл. 2.

При $\text{pH} \leq 4$ набухание гелей незначительно: величины Q составляют 1.5–2.0 мл/мл, тогда как в состоянии приготовления они близки к 5.0. Очевидно, что в этой области рН гель находится в состоянии коллапса, обусловленном связыванием ПМАК и ПЭО в ИПК. Сетка является полностью нейтральной и существенно более гидрофобной,

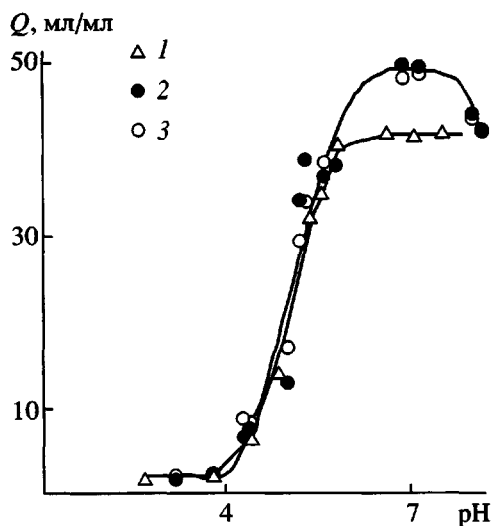


Рис. 1. Зависимость степени набухания стехиометрических гидрогелей ПЭО-ПМАК от pH ($I = 0.1$ моль/л). Здесь и на рис. 2–4 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

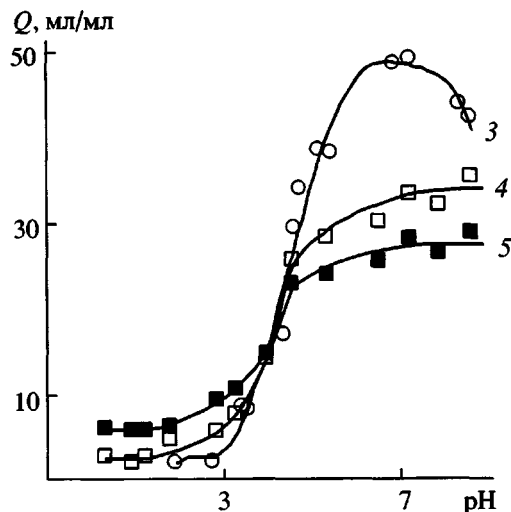


Рис. 2. Зависимость степени набухания нестехиометрических гидрогелей ПЭО-ПМАК от pH ($I = 0.1$ моль/л).

чем исходные компоненты, для которых вода – хороший растворитель. Что касается абсолютных значений Q на нижнем плато, то, согласно теории коллапса [16], они должны быть порядка Q , характерных для глобулярного набухания, численная оценка которых для гидрофобного ИПК затруднительна. В работах других авторов для этого плато получены близкие величины Q : около 3.5–4.0 в случае коллапса сшитой ПМАК линейным ПЭГ [11] и 1.4–1.7 для сеток ПМАК с привитыми цепями ПЭО [14].

При повышении pH от 4 до 6 наблюдается резкий рост степени набухания до значений 30–200, причем амплитуда скачка тем выше, чем ниже ионная сила раствора. В этой области из-за усиления диссоциации карбоксильных групп ПМАК

происходит распад поликомплекса и появляются подвижные противоионы, осмотическое давление которых заставляет сетку расширяться. Гели постепенно переходят в чисто полиэлектролитный режим, когда их степень набухания не зависит от pH. На верхнем плато, как и на нижнем, набухание почти одинаково для гелей, полученных из бисмакрономеров разной ММ и имеющих разную длину цепей, поскольку сеточная составляющая набухания намного меньше ионной. Небольшое снижение степени набухания образцов с длинными цепями ПЭО (табл. 1, образцы 2 и 3) при увеличении pH от 7 до 9 (рис. 1 и 2), возможно, обусловлено тем, что кислотные группы частично нейтрализуются катионами буферного раствора, концентрация подвижных противоионов и их вклад в давление набухания уменьшаются и сетка сжимается.

Таблица 2. Равновесное набухание сеток, состоящих из ПЭО и ПМАК, в растворах с различными pH и ионной силой I

Образец, №	Q_0 (при синтезе)	Равновесное набухание Q , мл/мл			
		pH < 4.0		pH > 6.0	
		$I = 0.1$ моль/л	$I = 0.1$ моль/л	$I^* = 10^{-4}$ моль/л	$I^* = 1.0$ моль/л
1	5.2	1.9	42	121	14
2	4.9	1.5	50	–	–
3	4.9	2.0	48	173	(~6)
4	6.4	2.8	34	134	14
5	8.5	6.1	28	83	14

* Набухание в водно-солевых растворах.

Гели нестехиометрического состава, содержащие избыток звеньев ПЭО (табл. 1, образцы 4 и 5), имеют несколько отличный характер зависимости Q от pH (рис. 2). Как видно, при низких значениях pH все эти гели также находятся в сколлапсированном состоянии и их степени набухания опять-таки ниже, чем в состоянии приготовления (табл. 2). Эти величины, однако, заметно повышаются с ростом доли ПЭО-звеньев в сетке. Можно полагать, что дополнительное набухание обусловлено свободными, т.е. не связанными в комплекс фрагментами цепей ПЭО, поскольку сетка в целом в данной области остается электро-нейтральной.

При увеличении рН выше 4 степень набухания всех образцов возрастает, но, в отличие от стехиометричных гелей, амплитуды их перехода из сколлапсированного состояния в полиэлектролитное различны: по мере снижения доли звеньев ПМАК в полимерной сетке они уменьшаются. Например, если гели стехиометрического состава увеличиваются в объеме в 25 раз, то гель с 23% звеньев ПМАК – лишь в 5 раз. Возможны две причины снижения набухания на верхнем пределе – уменьшение длины межузловых цепей или вклада противоионов. Поскольку изменение длины цепей почти не отражается в набухании стехиометричных сеток, в качестве основной причины снижения набухания разумно принять вторую. В какой-то мере это подтверждается и типичной для полиэлектролитных гелей резкой зависимостью предельной Q от концентрации соли, обусловленной разностью концентраций противоионов внутри и вне геля (эффект Доннана). Некоторые оценки, связанные с величиной этого эффекта, будут сделаны ниже. Можно отметить, однако, что при наибольшей концентрации соли (1 моль/л), которая почти полностью исключает ионный вклад в набухание, сетки набухают заметно сильнее, чем в состоянии коллапса при низком рН (табл. 2).

Интересным представляется сопоставить влияние длины комплементарных цепей на образование ИПК в разных системах. При взаимодействии линейных полимеров (ПМАК как матрицы высокой ММ и ПЭГ как олигомера) влияние ММ на полноту связывания компонентов насыщается при ММ олигомера $\sim(7-10) \times 10^3$ [10]. Это подтверждается и постоянством константы равновесия связывания, начиная с молекулярной массы ПЭГ, равной 7.5×10^3 [17]. В случае ИПК, образуемых сшитой ПМАК и линейным ПЭГ, только низкомолекулярный ПЭГ ($M = 300$) заметно выделяется в сторону слабого связывания от серии олигомеров с $M = (3-12) \times 10^3$ [11]. Здесь практически невозможно найти отличия в эффекте ММ олигомера от ситуации в растворе, видимо, из-за того, что основной вклад в этот эффект вносят поступательные степени свободы. Когда оба компонента ИПК сшиты в единую сетку даже в виде привитых цепей ПЭГ, влияние их длины исчезает уже при $M = (6-10) \times 10^2$ [14], при которых ИПК в растворах вообще не образуются [10, 17]. Авторы [14] прямо отмечают, что это обусловлено исключением вклада поступательной энтропии в свободную энергию связывания.

На основании данных, полученных в нашей работе, можно заключить, что, во-первых, в исследованной области длины цепей ПМАК и ПЭО (табл. 1) прочность ИПК постоянна и высока, и,

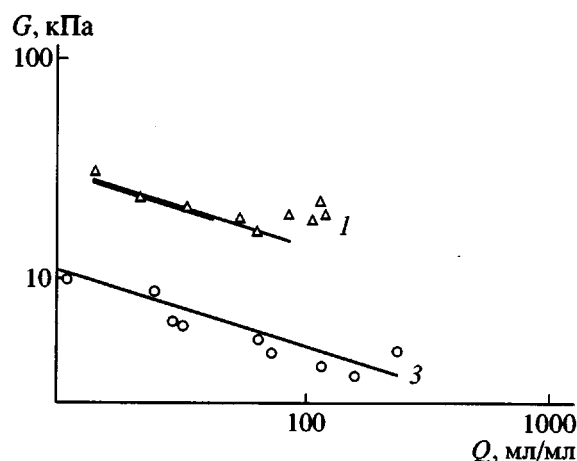


Рис. 3. Корреляции между модулем упругости и набуханием стехиометричных гидрогелей ПЭО-ПМАК, полученных из бисмакрономеров с различной ММ. Набухание гелей изменяли вариацией концентрации NaCl при рН 6.2.

во-вторых, узлы цепи не являются дефектами, препятствующими эффективному комплексообразованию, хотя истинную степень связывания компонентов в комплекс предлагаемыми методами [11, 14] в данной работе не рассчитывали. Надо отметить, что увеличение плотности сшивания геля ПМАК заметно затрудняет коллапс сетки в связи с образованием комплексов с линейным ПЭГ [18], как полагают, из-за конформационных ограничений в случае коротких цепей. Это проявляется, в частности, в меньшей крутизне перехода в состояние коллапса и более высоким набуханием геля (до $Q \sim 10$) в этом состоянии. Явное отсутствие данного эффекта в изучаемых нами сетках обусловлено, вероятно, низкой долей (от 0.2 до 0.5 мол.% в образцах 3 и 1 в табл. 1) и значительной длиной цепи (от 90 до 270 звеньев в тех же образцах) сшивающего диметакрилата ПЭО, что позволяет цепям свободно сформировать стехиометрический ИПК с типичным для него низким набуханием.

Упругость и осмотическое давление гелей

Изменение степени набухания геля ПЭО-ПМАК при вариации рН или концентрации соли в растворе приводит к изменению его модуля упругости G . Характер этого изменения зависит от диапазона степеней набухания. На рис. 3 приведены зависимости $G(Q)$ для двух гелей стехиометрического состава с разной длиной межузловых цепей. Степень набухания в этом случае изменяли, варьируя концентрацию NaCl (рис. 4).

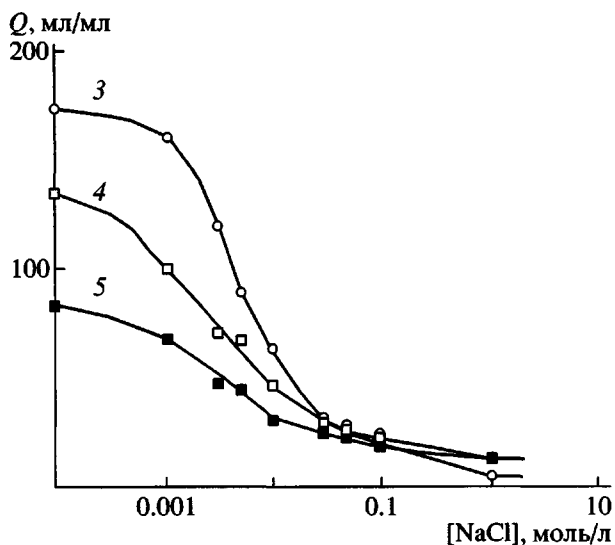


Рис. 4. Влияние NaCl на степень набухания гидрогелей ПЭО-ПМАК различного состава. pH 6.2.

Для обоих образцов в области низких Q модуль падает с ростом степени набухания вследствие уменьшения концентрации цепей в объеме геля. В пределах ошибки измерений выполняется закон $G \sim Q^{-1/3}$, предсказываемый классической теорией для сеток, в которых цепи подчиняются гауссовой статистике и аффинно деформируются при набухании (см., например, работу [19]). На рисунке этот закон отражают сплошные прямые.

При высоких степенях набухания зависимость G от Q отклоняется от данного закона, видимо, вследствие сильного растяжения цепей и отклонений их упругости от гауссовой. Наблюдаемый при увеличении Q рост модуля типичен для заряженных гелей [20, 21]. Что касается абсолютных значений модуля упругости, то они выше в случае геля с более короткими межузловыми цепями (табл. 1). Это вполне закономерно, так как соответствует большей концентрации эластически активных цепей. Отклонения от закона $G \sim Q^{-1/3}$ у образца с более короткими цепями сетки наступают при более низких степенях набухания.

Анализ величин модуля при равновесном набухании позволяет оценить осмотические характеристики исследуемых сеток, в которых осмотическое давление π_{osm} , очевидно, складывается из полимерного вклада π_{pol} , определяемого взаимодействием сетки с растворителем, и вклада подвижных противоионов π_{ion} . Подход к оценке осмотического давления основан на том, что в условиях равновесия оно равно по величине упругим напряжениям π_{el} , обусловленным деформацией сетки, мерой которых при определенных условиях может служить модуль

упругости G . Ионный вклад в π_{osm} стремится к нулю при увеличении концентрации соли и снижении заряда на сетке, что позволяет выделить полимерную составляющую π_{pol} . Этот подход был применен к слабо заряженным полиакриламидным гелям [21] и ионным сеткам ПЭО, полученным сополимеризацией макромономеров с ионными сомономерами [22].

В данном случае задача усложняется бинарностью сетки, что затрудняет оценку полимерного вклада. Тем не менее, для приблизительных оценок можно использовать результаты, полученные в работе [22] для слабо заряженных сеток ПЭО ($\pi_{pol} = A Q^{-9/4}$, где $A = 21.5$ МПа). Тогда π_{ion} может быть оценена как

$$\pi_{ion} = \pi_{osm} - \pi_{pol} = G - \pi_{pol} \quad (2)$$

Величина π_{ion} , рассчитанная по уравнению (2) и отнесенная к предельной величине $\pi_{ion} = RT[MA]_{МАК-К}(Q_0/Q)$, т.е. к полному давлению идеального газа противоионов МАК-К в набувшем геле, дает осмотическую эффективность противоионов сетки. Для образцов 1 и 3, данные для которых представлены на рис. 3 и 4, эта величина весьма низка и в 10^{-4} М растворе NaCl составляет около 0.31 и 0.14 соответственно. Очевидно, что ввиду наличия в сетке гидрофобных цепей ПМАК используемые величины π_{pol} явно завышены. Однако даже полное пренебрежение полимерным вкладом приводит, например, для образца 1 к приросту осмотической эффективности лишь на 2%.

Одна из ранее обсуждавшихся [7, 22] причин низких значений π_{ion} заключается в конденсации противоионов на сильно заряженных цепях ПМАК. В этом смысле для повышения набухания путем введения заряженных групп более предпочтительно их хаотическое распределение по цепям сетки, что невозможно в случае нейтрального ПЭО. В одной из наших прежних работ [23] были получены сетчатые ПЭО с заряженными группами, распределенными в цепях и узлах сетки, которые обладали явными полиэлектролитными свойствами. Анализ осмотических параметров этих гелей, к сожалению, не проводился.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование показывает, что введение в сетку ПЭО полимерных цепей, образующих поликомплекс, позволяет получать заряженные гидрогели с регулируемой pH и солевой чувствительностью, не характерной для нейтральных сеток ПЭО. Как известно [24], эти факторы мо-

гут быть использованы в качестве дополнительных стимулов для воздействия на набухание, проницаемость геля и выделение из него иммобилизованных веществ.

Данная работа является следующим шагом в реализации преимуществ предложенного нами ранее способа получения гидрогелей ПЭО путем полимеризации частично метакрилированных ПЭГ (бисмакромономеров, $M = (2-12) \times 10^3$ в водной среде по радикальному механизму. В рамках этого подхода впервые получены композитные гидрогели, в сетке которых ковалентно связаны близкие по длине (100–300 звеньев) цепи ПЭО и ПМАК, способные в зависимости от pH к обратимому образованию ИПК. Относительные изменения набухания составляют 10–25 в зависимости от ионной силы. Эффективность заряженности указанных систем оказывается низкой из-за конденсации противоионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Graham N.B.* Hydrogels in Medicine and Pharmacy / Ed. by Peppas N.A. Boca Raton: CRS Press, 1986. V. 2. P. 96.
2. *Казанский К.С., Архипович Г.Н., Афанасьева М.В., Дубровский С.А., Кузнецова В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 850.
3. *Gnanou Y., Hild G., Rempp P.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1662.
4. *Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875.
5. *Казанский К.С., Дубровский С.А., Антощенко Н.В.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 816.
6. *Schmitt B., Alexandre E., Boudjema K., Lutz P.* // Macromol. Symp. 1995. V. 93. P. 117.
7. *Дубровский С.А., Ракова Г.В., Лагутина М.А., Казанский К.С.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1647.
8. *Carrot G., Schmitt B., Lutz P.* // Polym. Bull. 1998. V. 40. № 4. P. 569.
9. *Ракова Г.В., Лагутина М.А., Дубровский С.А., Казанский К.С.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 872.
10. *Кабанов В.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
11. *Филлипова О.Е.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1999.
12. *Osada Y.* // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 82. P. 1.
13. *Klier J., Scranton A.B., Peppas N.A.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 23. P. 4944.
14. *Lowman A.M., Peppas N.A.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4959.
15. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 87.
16. *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu.* // Makromol. Chem. Theory Simul. 1993. V. 2. № 2. P. 169.
17. *Osada Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1980. V. 18. № 4. P. 281.
18. *Karybiant N.S., Philippova O.E., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 8. P. 2373.
19. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
20. *Oppermann W., Rose S., Rehage G.* // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. № 2. P. 175.
21. *Dubrovskii S.A., Rakova G.V.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7478.
22. *Dubrovskii S.A., Rakova G.V., Lagutina M.A., Kazanskii K.S.* // Polymer. 2001. V. 42. № 19. P. 8075.
23. *Kazanskii K., Kuznetsova V., Pretula J., Penczek S.* // Polym. Gels Networks. 1996. V. 4. № 4. P. 335.
24. *Bell C.L., Peppas N.A.* // J. Contr. Release. 1996. V. 39. P. 201.

New Network Polymers Composed of Poly(ethylene oxide) and Poly(methacrylic acid) Chains

M. A. Lagutina, G. V. Rakova, N. V. Yarygina, S. A. Dubrovskii, and K. S. Kazanskii

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The free-radical copolymerization of methacrylic acid with methacrylate PEO bis(macro-monomers) with various molecular masses in an aqueous-alcoholic solution leads to the formation of hydrogels whose networks are composed of covalently bonded and commensurable with respect to chain lengths poly(methacrylic acid) and PEO. The swelling of hydrogels is characterized by the existence of collapse in the 4–6 pH range which is related to the formation of a stable interpolymer complex. At higher pH values, hydrogels occur in a polyelectrolyte regime with the swelling degree Q of the order of 50–200 ml/ml, whereas, at pH < 4, they transfer to the collapsed state ($Q \sim 1.5$ –2.0 ml/ml). It was demonstrated that the position of the collapse on the pH scale and its amplitude are independent of the length of complementary chains, if units involved in complex formation are taken in stoichiometric amounts. For hydrogels with an excessive (up to 77 mol %) content of PEO, the collapse amplitude drops due to both the swelling of fragments of PEO chains not involved in complexes and the decrease in the length of polyelectrolyte chains, as well as in the contribution of counterions to the swelling pressure of a charged network. Variations in the elastic modulus of hydrogels with the pH and ionic strength of solution were studied.