

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

УДК 541.64.001.8-036.7

На правах рукописи

МАГЗУМОВА АРАЙЛЫМ КУАНЫШЕВНА

Синтез и исследование сополимеров полиэтиленгликольмалеината с некоторыми ионогенными мономерами

6D060600 - Химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
доктор химических наук, профессор
Буркеев Мейрам Жунусович

профессор Эйндховенского университета
доктор, Алекс Мария ван-Херк

Республика Казахстан
Караганда, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
	ВВЕДЕНИЕ.....	7
1	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1	Общие представления о ненасыщенных полиэфирах. Методы их получения, структуры и свойства.....	11
1.2	Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол и свойства сополимеров на их основе	19
1.3	Общие представления о полимерных гидрогелях.....	28
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	42
2.1	Исходные вещества.....	42
2.1.1	Синтез полиэтиленгликольмалеината	42
2.1.2	Методы очистки и константы мономеров, растворителей и вспомогательных веществ	42
2.2	Методика проведения эксперимента.....	43
2.2.1	Синтез сополимеров	43
2.2.2	Синтез терполимеров	44
2.3	Физико-химические методы исследования полимеров	44
2.3.1	Определение молекулярной массы полиэтиленгликольмалеината.....	44
2.3.2	Определение состава со- и терполимеров.....	47
2.3.3	Определение степени набухания	48
2.4	ИК-спектрометрические исследования	49
2.5	Изыскание областей практического применения со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината	49
2.5.1	Изучение влияния сополимеров полиэтиленгликольмалеината на всхожесть, энергию прорастания и рост некоторых кустарниковых и травянистых растений	49
2.5.2	Изучение сорбционных свойств со- и терполимеров.....	50
2.5.3	Синтез полимероникелевых композиций	51
2.6	Математическая обработка полученных результатов	52
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	53
3.1	Радикальная сополимеризация полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами	53
3.2	Терполимеризация полиэтиленгликольмалеината с некоторыми виниловыми мономерами	59
3.3	Влияние рН среды на поведение гелей на основе со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой, метакриловой кислотами и акриламидом	61
3.4	Влияние моно- и бивалентных солей на гидрогели на основе со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината	67
3.5	Влияние смешанных растворителей на набухание гидрогелей	

	на основе полиэтиленгликольмалеината	72
3.6	Влияние гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами на всхожесть и росткость некоторых растений	79
3.7	Сорбция ионов меди со- и терполимерами полиэтиленгликольмалеината	82
3.8	Применение полимер-металлических комплексов на основе полиэтиленгликольмалеината с малеиновой кислотой в качестве катализаторов	84
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	89
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	91
	ПРИЛОЖЕНИЯ	100

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации используются ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 6.38-90 Унифицирование системы документации. Схема организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов.

ГОСТ 7.1-84 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 7.9-95 (ИСО 214-76) Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.54-88 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Представление численных данных о свойствах веществ и материалов в научно-технических документах. Общие требования.

ГОСТ 8.417-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 2603-79. Реактивы. Ацетон. Технические условия.

ГОСТ 3885-73. Реактивы и особо чистые вещества. Отбор проб, фасовка, упаковка и маркировка.

ГОСТ 3956-76. Силикагель технический.

ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4234-77. Реактивы. Натрий хлористый.

ГОСТ 4517-87. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная.

ГОСТ 13646-68. Термометры стеклянные ртутные для точных измерений.

ГОСТ 17299-78. Спирт этиловый. Технические условия.

ГОСТ 20289-74. Реактивы. Диметилформамид.

ГОСТ 23932-90 Е. Посуда и оборудование, лабораторные стеклянные.

ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование, лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 29252-91. Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. 4.1. Общие требования.

ГОСТ (ТУ) 6-09-4711-81. Реактивы. Кальций хлористый (обезвоженный).

ГОСТ (ТУ) 25-11-834-80. Магнитная мешалка ММ-5.

ГОСТ (ТУ) 25-1819.0021-90. Секундомеры механические.

ГОСТ (ТУ) 25-2021 -003-88. Термометры ртутные стеклянные лабораторные.

ГОСТ (ТУ) 5955-75. Реактивы. Бензол.

ГОСТ (ТУ) 2631-0003-05807999-98. Реактивы. Гексан.

ГОСТ (ТУ) 1927-74. Реактивы. Гидрохинон.

ГОСТ (ТУ) 2632-009-00207787-2002. Реактивы. Изопропиловый спирт.

ГОСТ (ТУ) 4170-74. Реактивы. Калий бромистый.

ГОСТ (ТУ) 4328-77. Реактивы. Гидроксид натрия.

ГОСТ (ТУ) 6-02-1244-83. Реактивы. Петролейный эфир.

ГОСТ (ТУ) 6-09-5360-88. Реактивы. Фенолфталеин.

ГОСТ (ТУ) 2631-010-44493179-98. Реактивы. Хлороформ.

Государственная фармакопея СССР. Десятое издание. – Москва: Медицина, 1968, 1080 с.

Государственная фармакопея СССР. Одиннадцатое издание, доп. (Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырьё). – Москва: Медицина, 1990, 400 с.

ГОСТ 20869-75. Метод определения водопоглощения пенопластов.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяются следующие термины с соответствующими определениями:

Всхожесть семян – способность семян давать за установленный срок нормальные проростки при определённых условиях проращивания.

Энергия прорастания – способность семян с.-х. культур к быстрому дружному прорастанию.

Росткость растений – необратимое увеличение размеров, связанное с новообразованием клеток, тканей и органов.

ПЭГМ – полиэтиленгликольмалеинат

НПС – ненасыщенная полиэфирная смола

ПГ – полимерные гидрогели

АК – акриловая кислота

МАК – метакриловая кислота

АА – акриламид

ДАК – динитрилазо(бис)изомасляной кислоты

ОФП – объемно-фазовый переход

rK_a – константа диссоциации заряженных групп

α – степень набухания полимеров

НМС – низкомолекулярные соли

ДМФА – диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ИМС – исходная мономерная смесь

ТП – терполимер

D – оптическая плотность

τ – мутность

λ – длина волны

СП – сополимер

РЭМ – растровый электронный микроскоп

ГА – гравиметрический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Работа посвящена созданию новых стимулчувствительных сополимеров сетчатой структуры на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой, метакриловой кислотами и терполимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой и акриламидом и полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой и акриламидом. Определена относительная активность сомономеров, изучено влияние рН-среды, температуры, ионной силы раствора, термодинамического качества растворителя, произведен поиск областей практического применения. В работе использованы следующие физико-химические методы: ИК-, УФ-спектроскопия, потенциометрия, сканирующая электронная микроскопия, нефелометрия, растровая электронная микроскопия.

Актуальность темы исследования. Одной из основных задач стратегии индустриально-инновационного развития страны является производство конкурентных видов продукции. При поиске материалов с заданными свойствами интерес ученых не перестают привлекать ненасыщенные полиэфирные смолы, способные в сравнении с другими термореактивными полимерами отверждаться при комнатной или сравнительно невысокой температуре практически без выделения каких-либо побочных продуктов. Благодаря описываемым характеристикам в настоящее время интенсивно развивается производство декоративных отделочных материалов и изделий конструкционного назначения, изготавливаемых на основе сополимеров полиэфиров со стиролом.

Вместе с тем, проведенный литературный и патентный поиск показывает практическое отсутствие данных по синтезу и исследованию физико-химических свойств гидрогелей полиэтиленгликольмалеината с другими сомономерами. Выбор оптимальных рецептур синтеза ионогенных сополимеров на основе полиэтиленгликольмалеината позволит перейти к более всесторонним исследованиям свойств гидрогелей и изысканиям областей их практического применения.

Слабосшитые гидрогели, способные немедленно реагировать на малейшие изменения окружающей среды: ионной силы раствора, рН среды, температуры и т.д., составляют обширный класс соединений, под привычным названием среди ученых в данной области «intelligent materials». Указанные свойства сетчатых полимеров определяют их использование как функциональных материалов в самых разных областях – в сельском хозяйстве, гидрометаллургии, медицине, нефтепереработке и многих других.

Учеными КарГУ им.Е.А.Букетова на протяжении последних десятилетий ведутся непрерывные работы по поиску новых путей синтеза сетчатых полимеров и исследованию их свойств. Получаемые результаты апробируются в качестве ранозаживляющих средств, в создании нанокатализаторов, пролонгирования лекарственных препаратов, влагосорбентов.

Целью работы является создание новых стимулчувствительных со- и терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы –

полиэтиленгликольмалеината (п-ЭГМ) с различными мономерами такими, как акриловая (АК), метакриловые кислоты (МАК) и акриламид (АА), изучение влияния внешних факторов на свойства синтезированных гидрогелей, а также подбор оптимальных рецептов, открывающих перспективу применения изучаемых гидрогелей в различных областях народного хозяйства.

В соответствии с поставленной целью предполагалось решение следующих **задач**

– изучение закономерностей радикальной со- и терполимеризации систем: п-ЭГМ–АК, п-ЭГМ–МАК, п-ЭГМ–АА–АК, п-ЭГМ–АА–МАК, получение данных по качественному и количественному составу синтезированных полимеров;

– исследование влияния рН среды на свойства полученных гидрогелей;

– установление влияния низкомолекулярных солей на набухание гидрогелей;

– исследование поведения гидрогелей при добавлении органических растворителей;

– изыскание областей практического применения.

Объекты исследования: новые со- и терполимеры п-ЭГМ–АК, п-ЭГМ–МАК, п-ЭГМ–АА–АК, п-ЭГМ–АА–МАК сетчатой структуры, их состав и физико-химические характеристики.

Предмет исследования: закономерности радикальной со- и терполимеризации п-ЭГМ с АК, МАК, АА, стимулчувствительное поведение водонабухающих полимеров п-ЭГМ–АК, п-ЭГМ–МАК, п-ЭГМ–АА–АК, п-ЭГМ–АА–МАК.

Научная новизна исследования. Радикальной сополимеризацией впервые получены со- и терполимеры на основе п-ЭГМ с гидрофильными (АК, МАК) и гидрофобными (АА) мономерами. Методом УФ-спектроскопии подтвержден качественный состав п-ЭГМ, методом светорассеяния определена молекулярная масса п-ЭГМ. Количественный состав со- и терполимеров определялся потенциометрическим титрованием, с использованием ИК-спектроскопии идентифицирован качественный состав и структура со- и терполимеров.

Найдены оптимальные рецепты синтеза сополимеров с высокой степенью влагосорбирующих свойств. Набухающая способность исследуемых сополимеров исследовалась гравиметрическим методом. Рассмотрено влияние рН среды, концентрации моно- и бивалентных солей, природы органических растворителей, а также температуры на исследуемые гидрогели. Показано, что сополимеры проявляют высокую чувствительность к изменению параметров окружающей среды. Установлено, что бинарные сополимеры п-ЭГМ с АК и МАК относятся к типичным полиэлектролитам, терполимеры п-ЭГМ–АА–АК, п-ЭГМ–АА–МАК относятся к полиамфолитам.

Определена высокая способность сополимеров на основе п-ЭГМ с МАК и терполимеров на основе п-ЭГМ–АА–МАК сорбировать ионы металлов сопоставимую с соответствующими значениями для стандартного катионита КУ-2.

В Костанайском научно-исследовательском институте сельского хозяйства в с.Заречное на черноземах южных было исследовано влияние гидрогелей на всхожесть и урожайность сельскохозяйственных культур. Проведенные испытания свидетельствовали о возможности применения сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами в качестве препаратов, улучшающих влагоснабжение, повышающих всхожесть и продуктивность сельскохозяйственных культур. Установлено, что при использовании сополимеров полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой значения всхожести и урожайности превосходят показатели, полученные при использовании сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой.

На территории Каркаралинского государственного национального парка исследовано влияние сополимеров на основе п-ЭГМ–АК и п-ЭГМ–МАК на всхожесть, энергию прорастания и рост некоторых кустарниковых и травянистых растений. Установлено, что применение гидрогелей на жизненные процессы семян является эффективным, т.к. в большинстве исследуемых вариантов наблюдалась более высокая энергия прорастания и раннее появление всходов, что в свою очередь способствует повышению урожайности.

Теоретическая значимость исследования. Настоящая работа может способствовать развитию современной теории заряженных сеток. Полученная в работе информация по исследованиям сополимеров на сельскохозяйственных культурах в качестве влагосорбентов может быть использована для обеспечения современных моделей движения влаги и технологий почвенного конструирования.

Практическая ценность работы. Впервые синтезированные со- и терполимеры п-ЭГМ могут найти широкое применение в промышленности, фармацевтике, медицине, сельском хозяйстве, водоочистке, нефтепереработке и т.д. в качестве сорбентов. Установленные в работе закономерности набухающего поведения полимерных гидрогелей, в частности, чувствительность сорбционных свойств от влияния внешних воздействий делает их перспективными для применения в различных областях.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Изучение влияния соотношения мономеров в исходной мономерной смеси на состав и свойства получаемых полимерных сеток.
2. Выбор оптимальных рецептур синтеза со- и терполимеров с высокими сорбирующими свойствами.
3. Установление основных закономерностей и особенностей поведения синтезированных гидрогелей при изменении рН-среды, концентрации растворов моно- и бивалентных солей, природы растворителя.
4. Результаты испытаний влияния изучаемых гидрогелей на всхожесть и росткость некоторых травянистых и кустарниковых растений.
5. Анализ данных по влиянию сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами на всхожесть и урожайность некоторых сельскохозяйственных культур.

6. Способность гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами сорбировать ионы тяжелых металлов, используемой в очистке воды и переработке нефти.

7. Исследование полимер-металлических комплексов в качестве нанокатализаторов.

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении экспериментальных работ, анализе, обобщении и интерпретации полученных результатов и их теоретическом обосновании.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на VII международной научно-практической конференции «Современные достижения науки-2011» (Прага, 2011), I международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск, 2011), II международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Караганда, 2012), XV Всероссийской конференции «Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах» (Санкт-Петербург, 2012).

Публикации. По результатам исследований диссертационной работы в соавторстве опубликовано 10 печатных работ, из них: одна статья в издании с ненулевым импакт-фактором, входящей в базу Thomson Reuters, 4 статьи в журналах, входящих в список рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 5 работ в сборниках научных трудов международных и республиканских конференций.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста и включает введение, 3 раздела, заключение, 7 таблиц, 28 рисунков и список использованных источников из 157 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие представления о ненасыщенных полиэфирах. Методы их получения, структура и свойства

Существующие полиэфирные смолы делятся на три основные группы: общего назначения, для препрегов и премиксов, на основе виниловых эфиров [1]. Первые шаги в исследовании ненасыщенных полиэфирных смол были сделаны в середине XIX века. Первый полиэфир – продукт взаимодействия винной кислоты с глицерином был синтезирован Берцелиусом [2] в 1847 г. Далее Лоренцо [3] описал свойства полиэтиленсукцината, полученного при нагревании янтарной кислоты с этиленгликолем. Считается, что Краут [4] на основе работ с полимером, полученным из ацетилсалициловой кислоты высказал, первые соображения о структуре полиэфирных цепей. Современники Форлендера [5] полагали, что полиэферы имеют циклическое строение, данное предположение было далее развито в середине XX в. Так, в 1904 г. Блез и Марцилли [6] опубликовали работу, посвященную исследованиям полиэфиру, полученному из оксипивалиновой кислоты, где также считали, что его строение является цепным. Согласно литературным данным, приблизительно в первом десятилетии XX в. в продаже появились пленкообразующие для отделки дерева и металлов, полученные из фталевого ангидрида и глицерина. В 1927 г. Кинли применил модификацию полиэфиров жирными кислотами для улучшения способности полиэфиров к высыханию. Он же ввел термин «алкид» (от alcohol и acid). Изучив труды Штаудингера [7-8], Мейера и Марка [9] Карозерс впервые получил полиэфир с определенной полимерной структурой. Считается, что его исследования, проведенные в тридцатые годы XX века, легли в основу современной химии и технологии полиэфиров [10-11].

В тридцатые годы предыдущего века было показано, что ненасыщенные полиэферы становятся при «высыхании» неплавкими и нерастворимыми вследствие наличия в полиэфирных цепях двойных связей [12–14], а также было установлено, что скорость отверждения ненасыщенных полиэфиров увеличивается более чем в тридцать раз в присутствии ненасыщенных мономеров. Данные открытия положили начало промышленному применению ненасыщенных полиэфиров. Другим важным шагом явилась разработка иницирующих систем для холодного отверждения, что позволило изготавливать корпуса лодок, полупрозрачные листовые материалы и другие изделия при низких давлениях и температурах.

Полиэфирная цепь обычно содержит три основных типа структурных единиц: остатки насыщенных кислот, ненасыщенных кислот и гликолей. При синтезе полиэфиров общего назначения в качестве исходных компонентов обычно используют фталевую или малеиновую кислоту с пропиленгликолем, к которому иногда добавляют в небольших количествах диэтиленгликоль. Этот состав обуславливает получение полиэфиров хорошего качества при низкой стоимости исходного сырья. Пропиленгликоль и фталевый ангидрид являются наиболее дешевыми продуктами такого типа.

С малеиновым ангидридом может конкурировать только фумаровая кислота. Пока еще не найдены ненасыщенные двухосновные кислоты, которые могли бы соперничать как по стоимости, так и по качеству с этими двумя реагентами.

Все эти соединения выполняют в полиэфирной цепи следующие функции: ненасыщенные кислоты вносят в структуру цепи потенциальные центры сшивания, насыщенные кислоты определяют расстояние между центрами или концентрацию остатков ненасыщенной кислоты в полимерной цепи, а гликоли в процессе этерификации соединяют молекулы кислот с образованием полимера.

Интересно, что многие ненасыщенные мономеры, добавленные к полиэфирам, выступают не только в качестве растворителя, но и сополимеризуются с ненасыщенными группами полимерной цепи. Известно, что метилметакрилат также реагирует с фумаратными группами в модельной системе полиэтиленфумарат–метилметакрилат.

Важной характеристикой ненасыщенных полиэфиров является средневесовая молекулярная масса DP_{x0} фумаратных (или малеинатных) двойных связей в полиэфирной цепи. Если, например, полиэтиленфумарат получен из эквимольных количеств гликоля и малеинового ангидрида и состоит только из линейных молекул, закон распределения цепей по молекулярным весам может быть выражен статистическим уравнением Флори [15]

$$w_x = x(1-p)^2 p^{x-1} \quad (1)$$

где p – доля этерифицированных карбоксильных групп;
 w_x – весовая доля x -мера.

При таком распределении средневесовая масса DP_w и среднечисловая масса DP_n связаны зависимостью

$$DP_w = \frac{1+p}{1-p} = 2DP_n - 1 \quad (2)$$

Однако, состав полимера может отклоняться от состава, определяемого уравнением (1). Это обусловливается несоблюдением строгой эквимолекулярности состава смеси исходных компонентов, возможным присутствием в полиэфире циклических структур [16] и, наконец, наличием поперечных связей, образованных с участием фумаратных или малеинатных двойных связей.

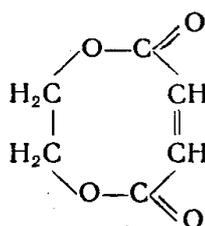
При получении ненасыщенных полиэфиров небольшая часть компонентов, вводимых в реакцию, теряется. Из расчета материального баланса для промышленных полиэфиров обычно следует, что потери гликоля выше, чем потери кислоты (около 5% гликоля и 2–3% кислоты). Для устранения этой

разницы в потерях гликоль и кислота берутся обычно в соотношениях 1,05:1. Согласно теории Флори [17] в этом случае ошибка в оценке степени поликонденсации, определяемой по концевым группам, составит только 10% даже для высокомолекулярных продуктов поликонденсации.

Как было установлено [16], при конденсации декаметиленгликоля с насыщенной двухосновной кислотой образуются циклические структуры. При использовании ненасыщенных кислот образуются поперечные связи и даже происходит гелеобразование, если реакцию проводят до глубоких степеней поликонденсации. Однако в нормальных условиях получения полимера, когда реакция протекает в атмосфере инертного газа при температуре не выше 210°C, и длительность ее не очень велика, гелеобразования обычно не происходит.

Гордон, Гривсон и Макмиллан [18] исследовали вопрос о том, образуются ли в ходе поликонденсации циклические структуры или поперечные связи. Если полиэфир получен из эквимолекулярной смеси малеинового ангидрида и гликоля, то величины DP_n и DP_{ne} соответственно, получаемые криоскопическим методом и методом концевых групп соответственно, должны совпадать. При наличии в полиэфире поперечных связей величина DP_n увеличивается, тогда как число гидроксильных и карбоксильных групп остается постоянным, т. е. DP_{ne} не изменяется. Наоборот, циклизация приводит к снижению общего числа концевых групп, поэтому величина DP_{ne} возрастает, тогда, как DP_n в заметной степени не изменяется. Из анализа двух типов полиэфиров следует, что разница между DP_n и DP_{ne} сравнительно невелика.

Авторы считают маловероятным, что близкие значения этих двух величин обуславливаются взаимным погашением больших противоположных отклонений, вызываемых как циклизацией, так и образованием поперечных связей. Весовая доля ациклического мономера была вычислена из предположений, что образование поперечных связей не происходит, полиэфиры содержат нелинейные (циклические) структуры только одного типа



Исходя из вычисленных значений авторами сделан вывод, что в полиэфире присутствует менее 8% указанных циклических структур. Поэтому, полиэтиленифумараты, полученные в обычных условиях, могут рассматриваться как чисто линейные полимеры, для которых DP_n может быть рассчитано методом концевых групп по уравнению (2). Доля s_1 , циклического мономера незначительна, однако циклические структуры упомянутого выше типа были действительно изолированы. Например, при синтезе полиэтиленизофталата был идентифицирован циклический димер этиленизофталата [19].

Степень полимеризации P связана с характеристической вязкостью $[\eta]$ следующим уравнением:

$$[\eta] = KP^\alpha \quad (3)$$

Значения α могут колебаться в пределах от 1 до 0,5, в зависимости от того, присутствуют ли полимерные молекулы, главным образом, в развернутой или скрученной форме. Величина α , равная 1, соответствует штаудингеровской зависимости вязкости от молекулярного веса, тогда как в случае скрученных полимерных молекул ($\alpha = 0,5$) применяется закон вязкости Эйнштейна.

Установлено [20, 21], что уравнение (3) может быть использовано как для линейных, так и разветвленных полиэфиров. Определив значения α для линейных полиэфиров, Батцер [22] сделал вывод, что их молекулы имеют скрученную форму.

Исходя из теорий В. Куна, Г. Куна [22], Дебая и Бикки, Батцер пришел к следующему заключению: полиэферы, содержащие боковые группы вдоль полимерных цепей, имеют менее компактную структуру, чем незамещенные полиэферы. Величина α в уравнении (3) изменяется в зависимости от степени замещения. В полиэфирах, полученных из бифункциональных мономеров, разветвления обычно отсутствуют.

Строение сшитых полимеров изучено недостаточно полно, что связано главным образом с их нерастворимостью [2].

Многие исследователи, не располагая точными аналитическими данными, пытались описать структуру полимерной сетки теоретически. В частности, Флори [23] пытался использовать теорию гелеобразования для описания строения продуктов поликонденсации.

Штокмайер [24] также рассматривал эту теорию для характеристики структуры продуктов, полученных на основе виниловых и дивиниловых соединений, тогда как Кун [25] разработал собственную теорию образования полимерной сетки. Хотя эти исследователи внесли большой вклад в понимание природы гелеобразования и сшивания, разработанные ими теории не могут быть использованы для количественного описания структуры трехмерных макромолекул.

Спустя некоторое время было установлено, что этому препятствуют два неучтенных в указанных теориях эффекта. Каждый из этих эффектов приводит к меньшей величине плотности пространственной сетки, чем рассчитанная теоретически.

Один из факторов, вызывающих отклонение от теории, связан с пониженной активностью некоторой части реакционноспособных центров, входящих в сетчатую структуру. В результате этого сшивание не всегда приводит к максимальной густоте пространственной сетки. Часто это явление обусловлено стерическими препятствиями у реакционноспособных групп.

Другой фактор, вызывающий отклонение от максимальной плотности сетки, обусловлен образованием поперечных связей между полимерными цепями без помощи сшивающего агента. Эти реакции могут протекать как

между различными полимерными цепями, так и между отдельными сегментами одной и той же полимерной цепи.

Межмолекулярное взаимодействие такого типа приводит к сшиванию, тогда как внутримолекулярные реакции приводят к образованию циклических структур. Циклизация полимеров рассмотрена в работах ряда исследователей [26, 27].

Химическое строение сшитых полимеров может быть надежно установлено путем изучения продуктов их деструкции, если поперечные связи могут быть селективно и количественно разрушены без затрагивания самих полимерных цепей или, наоборот, если цепи могут быть количественно разрушены без затрагивания поперечных связей. Примером первого типа деструкции является проведенное Годдардом и Михаэлисом химическое разрушение дисульфидных поперечных связей в кератине.

В литературе описан ряд других примеров селективной деструкции поперечных связей в различных полимерах [28–30].

Хаман и Функе [28–31], изучая строение отвержденных полиэфирных смол, успешно использовали реакцию деструкции полиэфирной цепи без затрагивания поперечных связей. Эти авторы сделали важный вклад в развитие представлений о структуре отвержденных полиэфиров.

Кронманом А.Г. и другими [32] предложен способ получения тройных сополимеров путем безэмульгаторной сополимеризации в присутствии водорастворимого инициатора и регулятора молекулярного веса. В качестве третьего сомономера использован моноалкилмалеинат, алкильный радикал сложноэфирной группы которого представляет собой продукт конденсации 3–6 мол. окиси этилена и алифатического спирта C_1 – C_3 . Отмечено, что полученные сополимеры обладают хорошей растворимостью, образуют высококонцентрированные прозрачные, не содержащие геля растворы и характеризуются высокой адгезией.

В [33] охарактеризован ход и механизмы образования полимерных гелей. Представлена классическая теория гелеобразования, разработанная Флори и Штокмайером, описана модель перколяции, а также перколяционная теория изложенная дэ Генессом и Штауфером. Проведены сравнения значений критических параметров, получаемых по обеим этим теориям и проанализировано их соответствие с опытом.

Батог С.А. с сотрудниками предложили способ получения [34] ненасыщенных полиэфирных смол, модифицированных продуктами присоединения ангидридов к антрацену и циклопентадиену. Модификацию осуществляли в процессе поликонденсации малеинового ангидрида с диэтиленгликолем в ксилоле. Исследован синтез ацетилованных производных пентаэритритола. Синтезированы ненасыщенные полиэфирные смолы на основе пентаэритритолдиацетата, дающие при сополимеризации со стиролом продукты с хорошими механическими свойствами.

Известны случаи [35] использования смесей гексагидрофталевого и тетрагидрофталевого ангидридов при синтезе ненасыщенных полиэфирных

смола реакцией с диэтиленгликолем, пропиленгликолем или смесью пропиленгликоль–глицерин. Показано, что частичная замена малеинового ангидрида на эти ангидриды позволяет получать полиэфирные смолы с высокой свето- и термостойкостью и повышенной ударопрочностью.

Авторами [36] рассмотрено влияние структуры на свойства винилэфирных смол. Описан синтез винилэфирных смол на основе диглицидилового эфира бисфенола А (эпоксидное число 450–465 г/экв.) (VR-смола) и тетрабромбисфенола А (эпоксидное число 380–420 г/экв.) (VR-1-смола). Вязкость стиролсодержащей смолы была выше, чем VR-1-смолы. Изучено влияние стирола и α -метилстирола на отверждение VR и VR-1-смол. Увеличение стирола от 30 до 50% приводило к увеличению времени гелеобразования, снижению экзотермического пика. Добавление α -метилстирола замедляло и подавляло экзотерму. Механические свойства листов и армированных стеклотканью ламинатов из VR-смолы были лучше, чем из VR-1-смолы; тогда как кислородный индекс VR-1-смолы был выше. Полимерная композиция, содержащая 20–30% VR, VR-1 показывала оптимальные механические свойства и кислородный индекс.

Авторами [37] получены термочувствительные гидрогели на основе N-алкилакриламидов (поли-N-изопропилакриламид, сополимер поли-N-изопропилакриламида и метилакриламида, поли-N,N-диэтилакриламида и N-трет-бутилакриламида, поли-N-n-пропиламид). Обсуждены их температурная чувствительность, фазовые переходы и переходы набухание–коллапс. На основе поли-N-изопропилакриламида разработано эффективное гельэкстракционное разделение растворов белков.

В работе [38] синтезированы и исследованы ненасыщенные полиэфирные смолы (НПЭС) поликонденсацией фумаровой кислоты и ангидрида норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (АНДК) с гликолями. Изучено влияние состава и соотношения фумаровая кислота:АНДК на некоторые физико-механические свойства отвержденных полиэфирных смол. При синтезе полиэфиров использовали диэтиленгликоль, этиленгликоль, пропиленгликоль и их смеси. Полиэфирные смолы были получены совмещением вышеназванных полиэфиров со стиролом и диметакрилатом триэтиленгликоля (ТГМ). Авторами установлено, что кинетические закономерности поликонденсации с использованием фумаровой кислоты практически такие же, как и при использовании малеинового ангидрида, и мало зависят от природы гликоля. Однако средняя молекулярная масса полиэфира зависит от соотношения фумаровая кислота:АНДК. Увеличение содержания модификатора (АНДК) в полиэфире приводит при сополимеризации со стиролом к образованию более гибких сшитых структур с повышенной ударной вязкостью, но и с достаточно высокой твердостью. К таким же результатам приводит использование в качестве гликолей смеси диэтиленгликоль–пропиленгликоль. Как показано в работе, ненасыщенные норборненовые полиэфирные смолы, полученные как на основе малеинового ангидрида, так и на фумаровой кислоты, обладают при достаточно высокой твердости повышенной ударной стойкостью. Такой, на

первый взгляд, самоисключающий комплекс физико-механических характеристик, авторы объясняют наличием в полиэфирной цепи нонборненового компонента. Известно, что АНДК может существовать в двух стереоизомерных формах: эндо- и экзо-. Эндоизомер является кинетически контролируемым, а экзоизомер термодинамически более предпочтительным [39]. При исследовании модельных олигоэфирных систем АНДК–этиленгликоль, АНДК–диэтиленгликоль, АНДК–малеиновый ангидрид–диэтиленгликоль, показано, что переход эндоформы в экзоформу протекает с заметной скоростью уже при температуре 125–130°C, и с ростом среднечисловой молекулярной массы пропорционально увеличивается [40]. Эти же закономерности авторы заметили и при синтезе нонборненовых ненасыщенных полиэфиров на основе фумаровой кислоты. По данным ЯМР начало цистрансизомеризации наблюдалось уже при 130–150°C. С уменьшением содержания АНДК в рецептуре полиэфира влияние его на комплекс физико-механических характеристик отвержденных смол падает, так же как и количество образованного экзоизомера. Оптимальным, на взгляд авторов, является введение в рецептуру 0,4–0,6 моля АНДК. Вследствие этого, наличие в синтезированных ненасыщенных полиэфирах нонборненовых группировок в двух стереоизомерных формах обеспечивает более высокие физико-механические показатели отвержденных смол на их основе в сравнении с ненасыщенными фталатными полиэфирными смолами.

Американскими учеными Ральфом и Гаем [41] синтезированы и исследованы блок-сополимеры с твердыми сегментами ПА и мягкими сегментами ПЭФП. Полученные материалы являются термопластичными эластомерами, которые способны сорбировать до 120% воды. Изучены морфологические и механические свойства данных сополимеров. Основным влиянием воды на блок-сополимеры из ПА6–ПЭФП является уменьшение кристалличности ПА-последовательностей и предельных механических свойств, тогда как вода слабо изменяет свойства сополимеров с твердыми сегментами из ПА-12. Обсуждена аналогия со сшитыми каучуками.

ЯМР, ИК-спектроскопией идентифицированы продукты синтеза [42] полиэтиленгликольадипината с концевыми СООН-группами (ПЭГА) и полиамидсульфона с концевыми аминогруппами (ПАС) на основе ПЭГА и ароматического диамина. Авторами изучено влияние введения синтезированного ПАС в эпоксидную матрицу. Проведена оценка смесей ЭС–ПАС с точки зрения их термической и динамической характеристик механических свойств.

Ю.Н.Анисимов, Н.А.Вонсович, О.Б.Грехова исследовали [43] кинетику процессов привитой сополимеризации винилацетата с ненасыщенной олигоэфирной смолой – полигликольмалеинатом – при использовании иницилирующей системы пероксид бензоила–диметиланилин, а также сополимеризацию модельной системы винилацетат–диэтилмалеинат в аналогичных условиях. Кинетические характеристики процессов сополимеризации изучены методами дилатометрии и ИК-спектроскопии. Два

независимых метода показали, что увеличение содержания винилацетата в композиции приводит к пропорциональному возрастанию скорости сополимеризации. Авторами установлено, что сравнительно невысокая скорость сополимеризации винилацетата при 20°C, в сравнении с ММА, существенно возрастает при повышении температуры до 40–60°C, и становится соизмеримой со скоростью сополимеризации ММА [44]. Также авторы отмечают, что скорость сополимеризации полученная методом ИК-спектроскопии, во всех случаях выше по сравнению с данными, полученными методом дилатометрии. Такое различие авторы объясняют принципиально отличающимися физическими основами и, как следствие, различными систематическими ошибками. Замечены сравнительно невысокие величины энергии активации процессов сополимеризации, особенно при проведении сополимеризации в вязких средах при содержании винилацетата менее 0,7 мол. доли в исходной смеси. При существенном уменьшении вязкости реакционной смеси и по мере увеличения винилацетата в ней наблюдается резкое увеличение скорости сополимеризации. Рассмотрение экспериментальных и расчетных данных для композиций винилацетата–диэтилового эфира малеиновой кислоты различных состава и температуры показало их удовлетворительное согласование, при котором расчетные скорости сополимеризации выше экспериментальных на 15–20%. На исследуемой модели подтверждено, что увеличение содержания винилацетата в исходной смеси мономеров приводит к закономерному повышению скорости сополимеризации, и реакция протекает в кинетической области с энергией активации около 50 кДж·моль⁻¹. Известно [44], что процессы привитой сополимеризации и пространственную структуру полученных сополимеров оценивают по степени или эффективности прививки. В данной работе также проведено определение эффективности прививки винилацетата к олигоэфирной смоле в зависимости от состава исходной смеси компонентов и температуры сополимеризации на основе данных об экстракции отвержденных композиций. Авторы указывают на то, что сравнение прочностных характеристик композиций на основе винилацетата с аналогичными на основе стирола [46, 47] и показывают, что в первом случае прочностные характеристики несколько ниже, но вполне достаточны для использования сополимеров винилацетата–олигоэфирная смола в качестве конструкционных материалов.

В диссертационных исследованиях Копыриной С.Е. [48] рассмотрены свойства более 20 бинарных смесей промышленных эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных и фурановых смол. Показано, что смеси термореактивных смол в исходном состоянии обладают однофазной или двухфазной структурой. Автором выявлен ряд закономерностей связи между структурой и свойствами смесей смол. Физико-механические показатели однофазных смесей смол одного класса (смеси двух эпоксидных смол ЭС–ЭС, смеси двух ненасыщенных полиэфирных смол НПС–НПС) меняются прямо пропорционально изменению состава, а их температуры стеклования можно рассчитать по уравнению Фокса, что свидетельствует об образовании в таких

смесях единой сетки химических связей. Значения показателей композиций этого типа можно рассчитать по правилу аддитивности. Основные физико-механические показатели отвержденных двухфазных смесей смол одного класса (ЭС–ЭС, НПС–НПС) определяются свойствами компонента, составляющего непрерывную фазу. Свойства двухфазных смесевых композиций удовлетворительно описываются моделями Хашина–Штрикмана.

Nippon Shokubai с коллегами [49] получили патент на способ получения ненасыщенных сложных полиэфиров, модифицированных циклопентадиеном, материалов и композиций на их основе, состоящий из трех стадий: 1) реакция малеинового ангидрида (II) с водой (III) при температурах 100–140°C; 2) взаимодействие полученного продукта (I) молекулярное соотношение $III/I \geq 1$, $II/I \geq 1$; 3) проведение реакции продукта, синтезированного на стадии 2, с многоосновным спиртом или многоосновными спиртом и кислотой. Полученные в результате работы композиции содержат модифицированный ненасыщенный полиэфир и мономер, полимеризуемый по радикальному механизму. Формованные изделия на основе этих композиций с волокнистым наполнителем имеют высокую стойкость к горячей воде.

1.2 Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол и свойства сополимеров на их основе

Одно из важнейших свойств ненасыщенных полиэфиров – их способность к сополимеризации с виниловыми мономерами, которая служит стимулом к интенсивному промышленному применению ненасыщенных полиэфиров, производство которых продолжает до настоящего времени возрастать с заметной скоростью (рисунок 1).

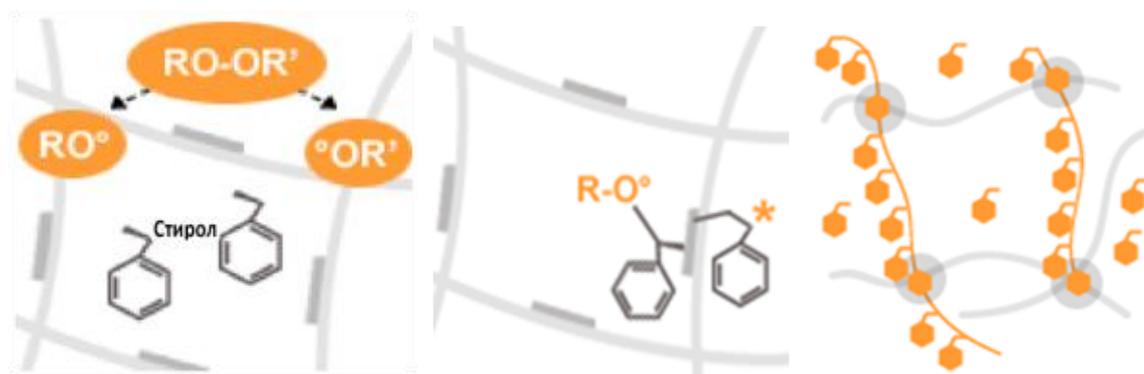


Рисунок 1 – Схема присоединения виниловых мономеров к ненасыщенным полиэфирам

Отвержденные продукты имеют хорошие физико-механические и химические свойства, которые можно варьировать путем соответствующего подбора мономеров.

В связи с поставленными целями в области индустриально-инновационного развития в последние десятилетия возросла потребность в новых материалах с заданными свойствами, что способствовало еще более бы-

строму развитию производства полиэфирных стеклопластиков. Однако, механизм сополимеризации полиэфиров с мономерами до последнего времени не был окончательно выяснен. Было показано, что мономеры, наиболее пригодные для сополимеризации с полиэфирами, образуют сшивающие мостики между звеньями fumarатов и малеинатов.

Варьированием количества вводимого в реакцию стирола, обычно получают сополимеры с различными физико-механическими свойствами. Установление взаимосвязи состава и строения мономеров с физико-механическими и химическими свойствами отвержденных смол дает возможность предопределить свойства получаемых продуктов [47].

Работы по изучению констант сополимеризации в системах, моделирующих ненасыщенные полиэфирные смолы, показывают, что радикалы стирола и fumarата-сомономера «предпочитают» реагировать не со своим собственным мономером, а с «чужим».

Мономер выполняет двойную функцию в составе полиэфирной смолы: он служит растворителем высоковязкого или твердого ненасыщенного полиэфира и реагентом, вступающим в сополимеризацию с ненасыщенными звеньями полиэфирных цепей с образованием отвержденного продукта. Желательно, чтобы мономер был недорогим. Всем этим требованиям отвечает стирол. Он является хорошим растворителем с относительно высокой температурой кипения (145°C) и может применяться для растворения как алифатических, так и ароматических полиэфиров [48-49]. Стирол реагирует с большой скоростью с ненасыщенными полиэфирами [50]. Вследствие этого, применение стирола в данной области получило наиболее широкое распространение.

Известно, что не все мономеры могут быть использованы в качестве сшивающих агентов для ненасыщенных полиэфиров. Это становится понятным, если исходить из требований, которые предъявляются к полиэфирным смолам. Несмотря на то, что эти требования могут в отдельных случаях изменяться, в общем виде их можно сформулировать следующим образом:

- при сополимеризации полиэфира с мономером должен получаться однородный светлый продукт;
- мономер должен образовывать при сополимеризации сшивающие мостики между молекулами полиэфиров и не должен в данных условиях вступать в реакцию гомополимеризации. При использовании, например, акрилонитрила преобладает гомополимеризация, причем образуются непрозрачные продукты;
- скорость испарения мономера должна быть достаточно малой; в связи с этим такие соединения, как винилхлорид, винилфторид, этилен и бутadiен, не применяются в производстве полиэфирных смол;
- полиэфир должен растворяться в сомономере, образуя жидкий продукт. В особых случаях используют твердые смеси, причем температура плавления компонентов должна быть ниже температуры разложения добавляемой к ним перекиси. Возможно также растворение обоих компонентов – твердого мономера и полиэфира – в инертном растворителе. Этот прием применяется в

тех случаях, когда растворитель удаляется из материала в процессе его подготовки и переработки, например, при изготовлении пресспорошков, пропитанных связующим, а также при получении полиэфирных покрытий.

- необходимо, чтобы условия сополимеризации были очень простыми и легко осуществимыми. Выбор мономера зависит от того, при какой температуре предполагается перерабатывать полиэфирную смолу.

- следует учитывать экзотермический эффект сополимеризации ненасыщенного полиэфира с мономерами, особенно в тех случаях, когда большой саморазогрев материала недопустим. В результате применения ингибиторов и замедлителей полимеризации это требование в некоторой степени утратило свое значение.

- температуры вспышки и кипения мономеров должны быть достаточно высокими.

Общепринятыми критериями пригодности мономера для сополимеризации с полиэфирами малеиновой и фумаровой кислот являются величины констант сополимеризации. Два мономера хорошо сополимеризуются, если их константы сополимеризации меньше 1. Значения этих величин известны для многих систем мономеров [51–53].

Согласно литературным данным, стирол является «связующим звеном» между трудно сополимеризуемыми мономерами, метилметакрилатом и ненасыщенными полиэфирами, с сополимерами ненасыщенных полиэфиров и метилметакрилатом.

Как правило, растворы полиэфиров в виниловых мономерах легко отверждаются при комнатной температуре в присутствии соответствующей системы, состоящей из инициатора и ускорителя, в то время как аллиловые мономеры могут сополимеризоваться с полиэфирами только при повышенных температурах.

Акриловые и метакриловые соединения занимают по активности промежуточное положение между мономерами указанного типа; они медленно сополимеризуются с полиэфирами при комнатной температуре, однако скорость сополимеризации существенно повышается при введении стирола в эту систему.

В работах авторов В.К.Скубина, Д.Ф.Кутепова [54] рассмотрены процессы сополимеризации полидиэтиленгликольфумаратов, полученных в присутствии вторичных аминов: диамиламина (ДА), дибутиламина (ДБ), N-метиланилина (МА), N-этиланилина (ЭА), N-оксиэтиланилина (ОА), N-бензиланилина (БА) и дифениламина (ДФ). Показано, что полиэферы, модифицированные алифатическими вторичными аминами, имеют большое время гелеобразования, низкий температурный максимум и, вследствие этого, низкие физико-механические показатели сополимеризации.

Полиэферы, синтезированные в присутствии ароматических вторичных аминов, характеризуются резким уменьшением времени гелеобразования. Для стирольных растворов данных полиэфиров в процессе отверждения авторами замечено резкое повышение температуры реакционной среды, свидетельствующее о большой скорости этого процесса и о высоком

температурном максимуме экзотермической реакции. Физико-механические характеристики полидиэтиленгликольфумарата, полученного в присутствии ЭА, значительно превосходят соответствующие показатели сополимеров полиэфиров, модифицированных алифатическими вторичными аминами. Меньшую активность к реакции сополимеризации полидиэтиленгликольфумаратов с алифатическими заместителями у атома азота, авторы объясняют разными потенциалами ионизации третичных алифатических и ароматических аминов [55], поэтому последние более эффективны в качестве активаторов распада перекиси бензоила на радикалы при отверждении ненасыщенных полиэфиров. В полиэфире ДЭФ, синтезированном без вторичного амина, наблюдается гелеобразование, но отверждения продукта не происходит.

Реакционная способность азотсодержащих ненасыщенных полиэфиров в зависимости от природы заместителей у атома азота в цепи полиэфира уменьшается в ряду: N-ОА > N-ЭА > N-МА > N-БА >> N-ДФ. Такая закономерность (находящаяся в соответствии с константами диссоциации ароматических аминов) коллективом исследователей объясняется уменьшением электронодонорных свойств заместителей, приводящих к уменьшению нуклеофильности атома азота в цепи полиэфира. Известно, что комплексы донорноакцепторного типа, способные поставлять радикалы, образуются вследствие частичного смещения неподеленной пары электронов от третичного амина к перекиси бензоила. Так как заряд акцептора электронов постоянен, способность к комплексообразованию полностью зависит от электронохимического характера заместителей у атома азота.

Таким образом, с уменьшением величины положительного индукционного эффекта происходит соответствующее увеличение времени гелеобразования и уменьшение скорости отверждения сополимера, судя по увеличению интервала между гелеобразованием и временем сополимеризации. У полиэфира, модифицированного дифениламином, неподеленная пара электронов азота находится в сильном сопряжении с двумя ароматическими кольцами. Нуклеофильность азота сильно понижена, в связи с чем дифениламин проявляет гораздо большую кислотность, чем анилин. Поэтому авторы делают вывод о том, что в форме третичного амида соединение такого рода не является ускорителем распада инициатора на радикалы в описываемых условиях, и отверждения полиэфира ДЭФ–ДФ не происходит.

Наибольшую скорость сополимеризации со стиролом (исходя из времени гелеобразования и экзотермического максимума) имеют полиэферы, синтезированные в присутствии 0,05–0,15 моль N-этиланилина на моль ненасыщенной кислоты. При отверждении таких полиэфиров на "холоду"

В.К.Скубин с коллегами наблюдал наибольший выход сополимера. Применение большего количества амина существенно уменьшало скорость и температурный пик отверждения. По мнению авторов [56], при содержании третичного азота в ненасыщенном полиэфире выше предельного количества слишком большая скорость образования радикалов приводит к преждевременному израсходованию инициатора и, вследствие этого, к

недостаточной глубине отверждения. С увеличением количества инициатора сополимеризация идет быстрее и одновременно растут максимумы изотерм. Данное явление авторы связывают с увеличением количества свободных радикалов, и вследствие более быстрого протекания реакции сополимеризации – большим выделением тепла за единицу времени при раскрытии двойных связей в полиэфире и мономере. В результате проведенных работ авторы пришли к выводу о том, что стирольные растворы описываемых полиэфиров имеют практически быстрое отверждение.

Изучение процесса отверждения полиэфирных смол основывается на определении скоростей израсходования двойных связей и образования гельфракции или регистрации изменения различных свойств системы в ходе реакции (плотность, твердость, электрические свойства и др.). В литературе часто встречаются данные о кинетике сополимеризации ненасыщенных полиэфиров со стиролом которые, в основном относятся к "холодному" отверждению смол [57]. Е.Г.Зильберманом и Л.Н.Седовым исследована кинетика сополимеризации ненасыщенных полиэфиров со стиролом при повышенных температурах [58]. Для изучения кинетики сополимеризации ненасыщенного полиэфира со стиролом авторы сопоставляли данные, полученные тремя различными методами: химическим методом, видоизмененной дилатометрией и экстракционным анализом. С повышением температуры скорость реакции, характеризуемая величиной угла наклона прямых, возрастает. Однако, на глубоких стадиях превращения наблюдается уменьшение скорости реакции – автоторможение. При большой степени превращения мономеров элементарные процессы полимеризации лимитируются подвижностью растущих цепей, закрепленных в сетке, и их стерической доступностью. С повышением температуры автоторможение начинается при большей степени превращения реагентов. Из приведенных данных также следует, что константы скорости полимеризации, полученные разными методами, хорошо совпадают. Вместе с тем установлено, что константа полученная по данным экстракционного анализа, характеризует скорость образования трехмерного продукта, в то время как константы, полученные другими способами, непосредственно отражают скорость превращения двойных связей стирола и полиэфира.

Авторы работы [59] описывают случаи применения α -метилстирола для модификации полиэфирных смол. Введение его в смолу приводит к увеличению жизнеспособности, понижению температуры саморазогрева и уменьшению скорости отверждения. Проведенные в данном направлении исследования [60] показали, что внутренние напряжения не исчезают со временем: они пропорциональны максимальной температуре нагрева материала в процессе отверждения или при дополнительной термической обработке. Из выше изложенного следует, что температура саморазогрева не должна быть высокой, особенно при изготовлении изделий, содержащих большое количество смол. Если необходимо получить эластичные или полуэластичные отливки крупных размеров, в полиэфирные смолы необходимо добавлять 2–5% α -метилстирола.

При использовании винилтолуола вместо α -метилстирола температура саморазогрева полиэфирных смол не снижается. Такое различие в поведении рассматриваемых сомономеров связано с особенностями их строения: метильная группа у α -углеродного атома винильной группы α -метилстирола создает пространственные затруднения, снижает реакционную способность двойной связи; в молекуле же винилтолуола метильная группа находится в пара- или мета-положении по отношению к винильной группе.

В противоположность α -метилстиролу, при введении винилтолуола в полиэфирные смолы вместо стирола время отверждения сокращается до 10–30% [61]. Вместе с тем значительно повышается максимальная температура саморазогрева. Таким образом, наряду с положительным свойством смолы, содержащие в своем составе винилтолуол, имеется тот недостаток, что температура, развивающаяся в процессе их отверждения, слишком высока. Также установлено, что смолы, содержащие винилтолуол, отличаются более высокой вязкостью.

Введение в состав полиэфирных смол изопропенилфенилкетона замедляет их отверждение [62]. Подобно растворам полиэфиров в α -метилстироле растворы в изопропенилфенилкетоне прозрачны, однако при использовании этого мономера не удастся получить полностью отвержденные продукты. Очевидно, в этом случае очень велики пространственные затруднения, возникающие вследствие близости метильной и фенилкетонной групп к винильной группе. Аналогичные стерические затруднения наблюдаются при применении 2-этил-3-пропилакролеина.

Окись мезитила и изофрон, представляющие собой ненасыщенные кетоны, не способны в обычных условиях к сополимеризации с полиэфиром вследствие пространственных затруднений [63].

Дивинилбензол, будучи тетрафункциональным мономером, отличается высокой реакционной способностью и легко сополимеризуется при комнатной температуре с ненасыщенными полиэфиром [64]. Известно, что при полимеризации стирола в присутствии небольших количеств дивинилбензола (менее 0,1%) образуется нерастворимый сшитый полимер.

Комбинируя ненасыщенный полиэфир с дивинилбензолом и стиролом, можно получать относительно стабильные композиции [65], которые более реакционноспособны, чем растворы полиэфиров в стироле. Отвержденные продукты на основе смол, содержащих дивинилбензол, отличаются большей плотностью сшивки и, вследствие этого, большей твердостью, жесткостью, теплостойкостью и хрупкостью по сравнению с отвержденными стиролсодержащими смолами. Кроме того, отливки и слоистые пластики на основе таких смол характеризуются повышенной стойкостью к действию эфиров, хлорированных углеводородов и кетонов.

Не смотря на невысокую стоимость винилацетата, этот мономер не нашел большого практического применения в производстве полиэфирных смол. В связи с низкой температурой кипения, при отверждении полиэфирных смол, содержащих винилацетат, в отливках образуются пузыри. Образцы без дефектов могут быть получены лишь при пониженной температуре и

тщательном контроле процесса. Отвержденные полиэфирные смолы, содержащие винилацетат, имеют меньшую водо- и погодостойкость, чем отвержденные полиэфирстирольные смолы [66].

Если полиэфирные смолы содержат атомы или группы, придающие огнестойкость, например, атомы галоидов, фосфора, азота или силоксановые группы в сочетании их с хлорсодержащими мономерами, могут быть получены огнестойкие полиэфирные смолы. Однако самостоятельно винил-2-хлорэтиловый эфир не может быть использован в таких композициях, поскольку его эффективность как соединения, придающего огнестойкость, мала. Кроме того, продукты, полученные на его основе, окрашены в темный цвет [67].

N-винилпирролидон недостаточно изучен как компонент полиэфирных смол. Его способность растворяться в воде может представлять существенный интерес для различных областей применения смол [68]. Так, используя полиэфир, содержащий гидрофильные группы, в сочетании с гидрофильными мономерами, такими, как N-винилпирролидон или винилацетат, можно получать композиции, растворимые в воде. Эти смолы отверждаются перекисью водорода в присутствии воды, причем, в случае необходимости, обычно применяют кобальтовые соединения (ускорители). В указанных выше условиях даже при сильном разбавлении водой может происходить гелеобразование, однако получаемый гель очень мягок и непрочен, в связи с чем сферы применения таких продуктов сильно ограничены. Однако стоит отметить, что благодаря наличию третичной аминогруппы N-винилпирролидон может являться ускорителем распада перекиси в процессе отверждения полиэфирных смол при комнатной температуре.

Винилпиридин получил практическое применение при производстве отливок из полиэфирных смол и слоистых пластиков с полиэфирным связующим: его используют для регулирования вязкости смол, отверждаемых при низких температурах.

Авторы работы [59] предполагают, что присутствие атома азота, способного к образованию четвертичных аммониевых оснований, улучшает адгезию смол к стеклу, а также влияет на свойства отвержденных продуктов [60]. Наличие такого атома азота ускоряет гелеобразование в полиэфирных смолах в случае, когда в качестве соединения, образующего соль четырехзамещенного основания, применяют диэтилброммалонат; при использовании малых количеств хлористого бензилидена гелеобразование протекает медленнее.

Метилметакрилат (ММА) относительно плохо сополимеризуется с полиэфирными, и отвержденные продукты, полученные при использовании только этого мономера, отличаются малой прочностью [61]. Однако, в том случае, когда ММА применяется в сочетании со стиролом, отвержденные полиэфирные смолы характеризуются повышенной жесткостью и светостойкостью, а стеклопластики на их основе – высокой стойкостью поверхностного слоя. Это обуславливается особенностью сополимеризации стирола и ММА.

Смит и Лоури [61] показали, что основным преимуществом, которое достигается при использовании ММА в составе полиэфирных смол, является повышение погодостойкости стеклопластиков на их основе. Согласно экспериментальным данным авторов, панели из стеклопластиков со связующим на основе полиэфирной смолы, содержащей в качестве мономера–растворителя только ММА, плохо сохраняют блеск и цвет, обладают малой стойкостью к действию эрозии и имеют низкую светопропускаемость. Несколько лучше показатели получены в случае применения полиэфирной смолы, содержащей только стирол. При увеличении содержания ММА в смеси со стиролом до 20% погодостойкость материала значительно улучшается.

Другим преимуществом полиэфирных смол, содержащих ММА, является их низкая вязкость, что благоприятно сказывается на скорости пропитки волокна. Как было установлено, скорость пропитки волокна пропорциональна вязкости системы. Поскольку ММА имеет низкий показатель преломления, его используют в сочетании с полиэфирами в тех случаях, когда необходимо, чтобы отвержденная смола и стекловолокно имели одинаковый показатель преломления. Вместе с тем, ММА предпочитают применять в том случае, когда при обработке отвержденных продуктов возникают локальные перегревы, или когда предусматривается выдержка изделий при повышенных температурах, так как смолы, содержащие только стирол в качестве мономера, имеют в отвержденном состоянии неприятный запах. Продукты, содержащие ММА, лишены этого недостатка.

Следует также отметить, что полиэфирные смолы, в состав которых входит ММА, отличаются повышенной усадкой при отверждении по сравнению со стиролсодержащими смолами. Это явление объясняется большой усадкой ММА.

Акриламид легко смешивается с инициаторами и порошкообразными ненасыщенными полиэфирами. При нагревании при низком давлении он сополимеризуется с полиэфиром, образуя малоокрашенные продукты. Полиэфирные смолы, содержащие акриламид, рекомендуется применять в виде растворов в органических растворителях для пропитки стеклянных или других нитей, лент и волокон с последующей сушкой и прессованием.

В литературе известны случаи сополимеризации акрилонитрила с ненасыщенными полиэфирами [64]. Однако в связи с тем, что он склонен к гомополимеризации в присутствии перекисей, отвержденные полиэфирные смолы данного состава непрозрачны. Поэтому акрилонитрил не имеет технического значения как мономер, пригодный для применения в сочетании с полиэфирами, хотя при его сополимеризации со стиролом образуются продукты с хорошими механическими свойствами.

В литературе [65] описаны полиэфирные смолы, содержащие метилакрилат. Образцы панелей из стеклопластиков на основе этих смол подвергали испытаниям в условиях ускоренного старения – в феедеометре и везерометре. При этом было установлено, что частичная или полная замена стирола метилакрилатом повышает стабильность окраски материала и

стойкость поверхностного слоя к эрозии волокна и способствует сохранению блеска.

Метилакрилат так же, как и ММА, имеет пониженный показатель преломления, в связи с чем этот мономер применяют в составе связующих при получении листовых стеклопластиков повышенной светопрозрачности. Некоторые показатели физико-механических свойств армированных пластиков со связующим на основе метилакрилата, например, сопротивление расслаиванию, повышаются соответственно на 30% в сравнении с показателями для пластиков на основе стиролсодержащих смол. Предел прочности при изгибе стеклопластиков тем выше, чем больше стирола в составе связующего заменено метилакрилатом [66]. При добавлении его к стиролсодержащим смолам вязкость этих систем понижается. Метилакрилат представляет интерес как компонент связующих, применяемых при изготовлении панелей из армированных пластиков. Из испытаний [67] видно, что такие составы имеют повышенную светостойкость.

Диаллилфталат содержит две аллильные группы, он полимеризуется медленнее, чем виниловые и акриловые мономеры. Такое поведение характерно для большинства аллиловых мономеров [68]. Все они имеют лишь незначительную склонность к полимеризации при комнатной температуре. Даже в присутствии инициаторов аллиловые мономеры в течение длительного времени не полимеризуются. Во многих случаях это свойство аллиловых мономеров является их существенным преимуществом перед другими мономерами: так, например, диаллилфталат может быть использован в качестве разбавителя инициаторов и пигментов, вводимых в полиэфирные смолы. Стоимость диаллилфталата сравнительно велика.

Диаллилфталат часто используют в сочетании с полиэфирами для предварительной пропитки тканей, при контактном формовании стеклопластиков, для получения премиксов (пастообразных или сухих прессккомпозиций), а также в качестве клеев – связок для стеклохолстов и предварительных заготовок из рубленого стекловолокна. Так как диаллилфталат реагирует с фумаратами сравнительно медленно, он может быть преимущественно использован в сочетании с полиэфирами высокой степени ненасыщенности в том случае, когда необходимо уменьшить экзотермический эффект отверждения. В связи с низкой летучестью растворов полиэфиров в диаллилфталате их можно использовать при изготовлении крупногабаритных изделий из стеклопластиков. Отверждение таких смол, в отличие от стиролсодержащих, сопровождается сравнительно малым экзотермическим эффектом, что особенно важно при изготовлении массивных отливок. Однако благодаря усовершенствованию заливочной техники становится возможным перерабатывать стиролсодержащие композиции высокой реакционной способности так, что отверждение сопровождается умеренным экзотермическим эффектом.

Влияние добавок диаллилфталата на экзотермический эффект отверждения полиэфирных смол проявляется в снижении максимума экзотермы пропорционально количеству вводимого диаллилфталата. Максимальное

снижение экзотермического пика достигается при введении 8–12% диаллилфталата.

Таким образом, проведенный литературный обзор показал отсутствие систематических исследований реакций отверждения полиэтиленгликольмалеината ненасыщенными карбоновыми кислотами, вместе с тем данные сополимеры могут быть перспективными гидрогелями.

1.3 Общие представления о полимерных гидрогелях

Полимерные гидрогели [69] особый класс полимеров, обладающих равновесным набуханием в воде и водных растворах. Они могут быть как природного, так и происхождения [70].

Роговиной Н.З. и др. в работе [71] кратко рассмотрены современные представления о синтетических гелях полимеров. Предложено следующее определение понятия "гель": гель – это твердое тело, состоящее как минимум из двух компонентов, один из которых (полимер) образует за счет ковалентных связей или нековалентных взаимодействий (соответственно "химические" и "физические" гели) трехмерную сетку, расположенную в среде другого компонента, являющегося жидкостью, причем количество последней как минимум достаточно для обеспечения эластических свойств геля, но может превышать количество полимера в десятки и сотни раз. Отмечено, что при высокой частоте сетки или высокой жесткости цепей полимера возможно образование хрупких гелей. Указано, что общим признаком физических гелей является наличие предела текучести. Приведены полученные ранее результаты работы авторов, в которой на примере гидрогелей желатины в широком диапазоне концентраций установлено существование двух пределов текучести в гелях полимеров.

Впервые гидрогели были упомянуты в работах Lim и Wichterle [72] в начале 60-х годов прошлого столетия. Сегодня гели заняли почетное место среди полимерных соединений в силу своего гидрофильного характера, потенциальной биосовместимости, механических и эластических свойств, близких к свойствам живых тканей, и целого ряда других уникальных характеристик.

Стоит отметить, что существует большое количество определений понятия "гидрогель" с позиций реологии, материаловедения, физики, коллоидной химии. Гидрогели могут быть химически стабильными, но могут и распадаться, переходя в раствор. В случае если сетка гидрогеля закреплена за счет переплетения молекул и/или ионных, водородных связей и гидрофобных взаимодействий, гели называют обратимыми, физическими гелями или гелями 2-го рода. В [73] исследовано набухание и механическое поведение двух серий ионных сетчатых структур (СС) в смесях вода–этанол: I-СС от акриламида (ААМ) и катионного или анионного сшивающего агента и II-СС от ААМ, метиленбисакриламида и N-[2-(алкилдиметиламмоний)этил]акриламида с C₁, C₄, C₆, C₈, C₁₂ и C₁₆-алкилом с прямой цепью. В обеих сериях мольная доля ионных мономерных единиц x составляла 0–0,15. В большинстве случаев, критическая концентрация этанола, при которой происходит разрушение,

увеличивается с увеличением x , и скачкообразное изменение в объеме геля сопровождается подобным изменением в модуле равновесия геля. В серии I степень разрушения практически не зависит от x , что связано с компенсацией влияния увеличения плотности сшивания и увеличения концентрации заряда на степень набухания. В серии II увеличение длины алкила стабилизирует набухшее состояние геля, что авторы, связывают с сорбцией этанола гидрофобными областями.

В большинстве случаев физические гели негомогенны вследствие наличия кластеров переплетений молекул или доменов ионных ассоциатов. Свободные концы цепей и петли молекулярных цепей также являются переходными дефектами сетки в гидрогелях этого типа.

В работе [71] рассмотрены 3 способа получения гидрогелей: из мономеров (а), их форполимеров (б), из полимеров (в) (рисунок 2):

1. *Синтез гидрогелей из мономеров.* Сополимеризацией гидрофильных полимеров и полифункциональных сомономеров, одновременно выполняющих роль сшивающих агентов, получают гидрофильные сшитые структуры (рисунок 1). Наиболее часто используемые мономеры – это гидрофильные метакрилаты и метакриламиды [1–4]. Одними из первых в литературе рассмотрены сополимеры (2-гидроксиэтил)метакрилат (ГЭМА) и бисметакрилатэтиленгликоля (БМЭГ). Полученный в итоге гидрогель был использован в производстве мягких контактных линз и носителей лекарственных препаратов. Сшитые сополимеры акриламида и метиленбисакриламида ежедневно используются в подготовке гелей для электрофореза. Полимеризация виниловых мономеров обычно инициируются свободно радикальными инициаторами (пероксиды, азо-соединения). Радикалы образуются в результате воздействия тепла, при действии редокс инициаторов (например, персульфат аммония + N,N' -тетраметилэтилендиамин, ТЭМЭД) или при действии фотоинициаторов. Альтернативным путем инициирования процессов радикальной полимеризации является использование высокой энергии.

2. *Синтез гидрогелей из преполимеров.* Гидрогели получают путем сшивания низкомолекулярных соединений или олигомеров. К примеру, в литературе известны реакции между α,ω -гидроксил поли(этиленгликоля) с диизоцианатом в присутствии триола в качестве сшивающего агента. Показано, что в результате данной реакции получены сшитые гидрофильные полиуретаны.

3. *Синтез гидрогелей из полимеров* (рисунок 2С).

В литературе имеется огромное количество данных по химическому сшиванию гидрофильных полимеров, в результате которого получают гидрогели.

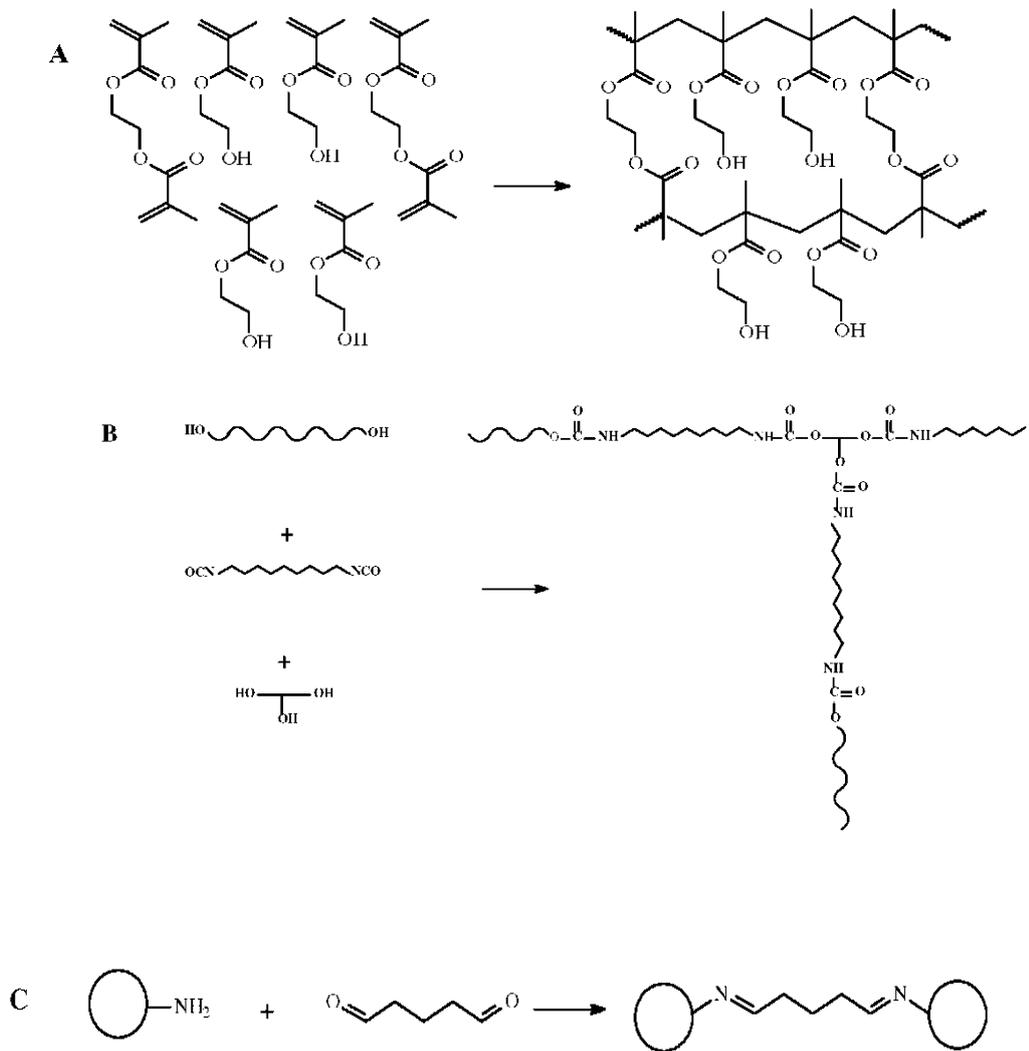


Рисунок 2 – Методы получения гидрогелей: из мономеров (А), предполимеров (В), из гидрофильных полимеров (С)

Примером может явиться Sephadex сетка на основе декстрана, сшитого эпихлоридином. Другим примером может быть протеины сшитые формальдегидом, глутеральдегидом или полиальдегидом [8, 9]. Ионные полимеры могут сшиваться добавлением ди- или тривалентных противоионов. К примеру гелеобразование альгината натрия при введении Ca^{2+} -ионов (рисунок 3).

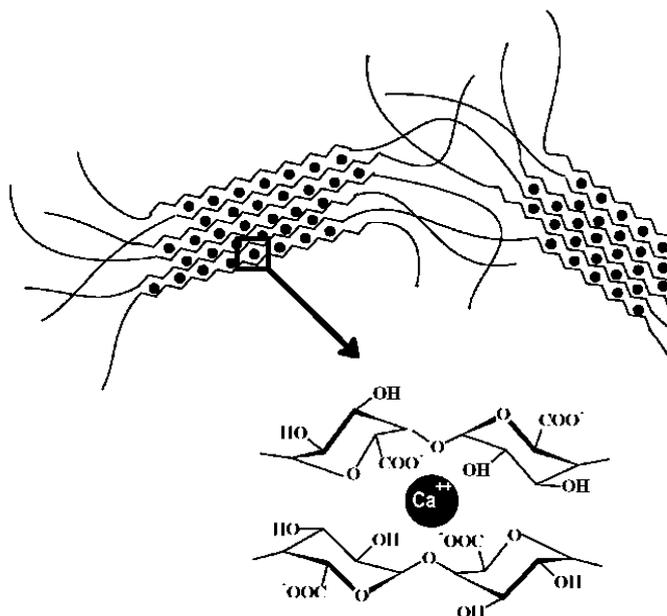


Рисунок 3 – Гелеобразование альгината натрия при введении Ca^{2+} -ионов

Другие полимеры, как желатин или агароза, могут сформировать гидрогели после охлаждения водного раствора. Гелеобразование происходит из-за формирования спирали и ассоциации молекул:

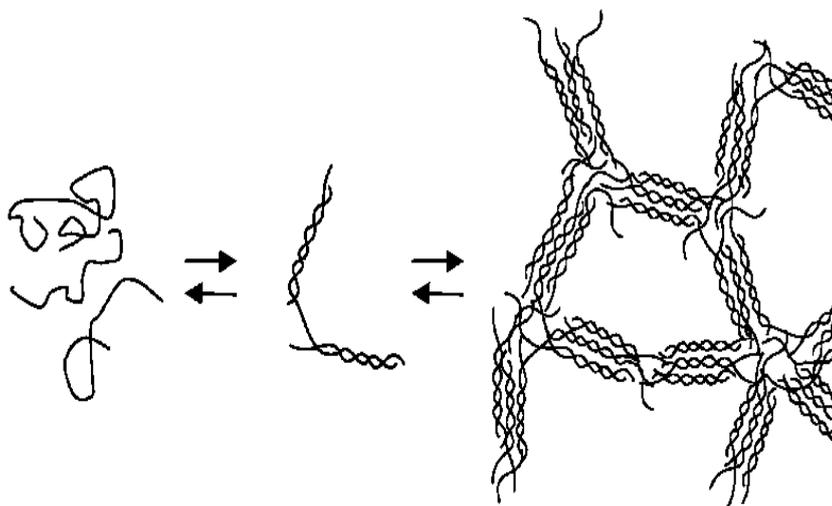


Рисунок 4 – Схема процесса гелеобразования

В статьях Роговиной Л.З., Васильева В.Г. [74] изучены реологические свойства физических термообратимых гелей на основе желатина и поливинилового спирта в широкой области концентраций и температур. Показано, что при повышении концентрации раствора или времени, или при понижении температуры система последовательно переходит из вязкого в упруго-вязкое, вязко-упругое состояние и, наконец, в состояние геля. Анализ совокупности реологических свойств позволил предложить реологическую

характеристику физического полимерного геля. В отличие от обычных физических гелей, физические гели, образованные самоассоциирующимися гидрофобно модифицированными полимерами, характеризуются рядом особенностей. Эти полимеры представляют собой сополимеры, полученные путем мицеллярной сополимеризации акриламида и метакрилата, в который введен гидрофобный алкильный радикал C_9 или C_{12} . Агрегаты, образованные этими радикалами в воде, приводят к резкому росту вязкости водных растворов, начиная с очень низкой концентрации, который, однако, заканчивается образованием геля лишь при весьма высоких концентрациях. В тройных сополимерах, в которых третьим компонентом является заряженный мономер, физический гель образуется в процессе синтеза при концентрации 2–3%. При разбавлении до весьма низкой концентрации или при повышении температуры он переходит в состояние раствора. Сравнение систем с гидрофобными группами различной длины и количества показывает, что большее число более коротких групп обуславливает более высокий модуль упругости геля, чем меньшее число более длинных групп. Описанные гели обладают тиксотропией.

С середины XX века исследователями в данной области было предложено множество теорий для описания заряженных сеток. Авторы [75, 76] пытались указать различия в поведении заряженных сеток от нейтральных, которое прежде всего заключается в резком увеличении равновесной степени набухания. Приводимые в работе способы описания поведения гидрогелей, базирующиеся на представлениях Флори-Реннера, а также приближение Дебая-Хюккеля, позволяют сделать вывод о том, что электростатический вклад в процесс набухания практически объясняется взаимным отталкиванием одноименно заряженных цепей.

Согласно Качальскому [75, 76], набухание полиэлектролитных гелей определяется балансом между упругой энергией полимерных цепей и осмотическим давлением противоионов.

Однако стоит отметить, что помимо степени ионизации, определяющей осмотическое давление противоионов, абсорбционные свойства гелей также могут зависеть и от степени сшивки гелей, и от сродства полимера к растворителю [77, 78].

Среди вышеописанных гелей первыми интерес среди ученых стали привлекать к себе густо сшитые гели, которые очень слабо набухают в растворителях. Данный тип гелей может быть использован во многих областях, к примеру, в качестве носителя для хроматографии. На сегодняшний день особый интерес ученых прикован к слабо сшитым гелям. Отличие последних от густо сшитых гелей заключается в их возможности удержания в себе огромное количества растворителя, в несколько раз превышающее массу самого полимера, составляющего гель. Для такого рода гелей характерно такое явление, как коллапс. Коллапс – способность гелей достаточно резко уменьшать свой объем в сотни раз в ответ на небольшие изменения внешних условий (температура, pH, ионная сила, добавление термодинамически плохого растворителя, действие света, а также электрического поля и др.). В случае,

если при взаимодействии между макромолекулами геля преобладают силы отталкивания, такой гель обладает способностью увеличивать свой объем в сотни и тысячи раз, т.е. сильно набухать. Если же во взаимодействии между звеньями геля наряду с силами отталкивания имеются и силы притяжения, то имеет место коллапс гелей. Оба описанных явления, присущие гелям – сверхсильное набухание и коллапс, имеют место в случае, если гель содержит в своем составе ионогенные группы, способные к диссоциации [79-80].

Возможность коллапса гелей впервые была предсказана [81]. Согласно этому существует возможность скачкообразного изменения объема геля, когда к нему приложено внешнее напряжение. С помощью уравнения состояния Флори–Хаггинса, авторами [81] было показано, что в присутствии внешней силы на изобаре геля появляется петля Максвелла. Аналогичное явление в одиночной полимерной цепи в растворе, известное как клубок–глобула, было теоретически рассмотрено в работах Птицына [82], de Gennesa [83], а также Лифшица с сотрудниками [84]. Было предположено, что коллапс гелей – это макроскопическое проявление перехода клубок–глобула в субцепях сетки, и оно может быть рассмотрено, как фазовый переход первого рода [81, 85, 86] между двумя фазами с различной конформацией субцепей геля и различной концентрацией сетчатого полимера, одна из которых может соответствовать набухшему, другая сколлапсированному состоянию геля.

Экспериментально же коллапс был впервые обнаружен в работах Такака [87] при исследовании набухания полиакриламида в смесях воды и ацетона. После достаточно долгих попыток объяснения скачкообразного уменьшения объема набухшего геля при добавлении определенного количества ацетона, т.е. осадителя для данного образца, Такака пришел к выводу, что дискретность перехода зависит от т.н. времени консервации гелей – промежутка времени от момента завершения полимеризации до начала отмывания геля от остатков полимеризационной смеси. Рост времени консервации приводит к возникновению дискретного коллапса.

Также, Такакой [88] было высказано предположение о том, что «эффект старения» обусловлен возникновением зарядов на цепях сетки. Позже в работе [89] было показано, что заряды образуются в результате частичного гидролиза амидных групп, что в дальнейшем [90] было доказано, путем потенциометрического титрования линейного полиакриламида. Это послужило поводом для установления, что характер коллапса существенно зависит от наличия даже небольшой доли зарядов на цепях сетки [88].

Явление коллапса достаточно хорошо изучено на синтетических полимерных гелях: поликатионных, полианионных [91-97], а также нейтральных [98–112].

Поведение полимерных гелей обычно зависит от содержания или отсутствия в составе макромолекулы ионогенных групп [113]. В случае незаряженных гелей, их поведение определяется некулоновскими взаимодействиями, т.е. Ван-дерваальсовыми силами, гидрофобным взаимодействием, водородными связями. Katime с сотр. [114] синтезировали гидрогели на основе сополимеров моно-*n*-алкилитаконатов и акриламида.

Изучали процесс их набухания в кислой, нейтральной и щелочных средах. Авторами установлено, что набухание исследованных гидрогелей подчиняется кинетике второго порядка, т.е. этот процесс регулируется балансом между водородными связями и гидрофобными взаимодействиями в сополимере.

Коллектив ученых во главе со Шкляром Т.Ф. [115] исследовал корреляцию между значениями электрохимического потенциала (Доннана) и процессом объемного набухания синтетических полиэлектролитных гидрогелей, взятых в качестве аналога гелеобразующих биополимеров, формирующих цитоскелет. Методом радикальной полимеризации в водном растворе синтезированы гидрогели на основе полиакриловой и полиметакриловой кислот, различающиеся плотностью сетки. Электрический заряд полимерной сетки обеспечивали частичной нейтрализацией мономерных кислот (гидро)оксидами ряда щелочных и щелочно-земельных металлов. Электрохимический потенциал (Доннана) синтетических гелей определяли по традиционной микроэлектродной методике, применяемой для измерения клеточных потенциалов. Для широкого набора анионных гелей с различной степенью заряженности и разной плотностью сетки показано, что отрицательный электрический потенциал уменьшается по мере уменьшения равновесной степени набухания, т.е. с уменьшением содержания воды в геле. Показано, что резкий фазовый переход структуры геля от набухшего до сжатого состояния под влиянием K^+/Ca^{2+} -обмена сопровождается аналогичным уменьшением абсолютных значений потенциала Доннана гелей. В результате кинетических исследований обнаружено, что изменения объема геля предшествуют изменению его потенциала. На этом основании сделано предположение о том, что объемный фазовый переход в геле является основной причиной электрического отклика. Продемонстрировано подобие между переходом набухание/коллапс в синтетическом геле и объемными изменениями цитоскелета вблизи клеточной мембраны. На основании универсальной аналогии свойств синтетических и природных полимерных гелей сделано предположение о возможной роли процесса набухания гелеподобных структур цитоскелета в регуляции электрических явлений в клетке.

В работе Бодровой А.С., Потёмкина И.И. [116] развита теория, предсказывающая влияние размера противоионов на набухание и коллапс слабозаряженного полиэлектролитного геля. Наряду с объемными взаимодействиями между мономерными звеньями геля, в ней учтены взаимодействия противоионов со звеньями и друг с другом в рамках вириального приближения. Характер взаимодействий между различными частицами системы варьируется от отталкивания до притяжения в зависимости от типа растворителя, противоионов и диэлектрической проницаемости растворителя. Для случая растворителей с малой диэлектрической проницаемостью учитывался эффект конденсации противоионов с образованием ионных пар.

При наличии ионогенных групп в геле, важную роль в его поведении играют электростатические взаимодействия. При рассмотрении электростатических взаимодействий можно выделить несколько факторов:

- трансляционную энтропию противоионов;
- кулоновские взаимодействия заряженных групп;
- образование ионных пар и мультиплетов.

В [117] исследовано набухание гелей на основе полиакриламида, поливинилпирролидона и желатина в присутствии различных электролитов при разных температурах. Показано, что сорбция воды в таких гелях лимитируется диффузией, описываемой законом Фика. Рассмотрена зависимость характеристик набухания таких смесей от винилпирролидона.

При исследовании [118] влияния природы ионогенных групп сополимеров N-изопропилакриламида с метакрилатом натрия, натриевой солью винилсульфокислоты и диаллилдиметиламмоний хлоридом на конформационный переход набухший гель–коллапсированный гель, индуцированный изменением температур, показано, что присутствие ионогенных групп различной природы в составе термочувствительного сополимера влияет на температуру, амплитуду коллапса и обратимость перехода набухший–коллапсированный гель.

Авторы [119] представили результаты исследования набухания анионного полимера. На их взгляд, механизм набухания полиакриловой кислоты в воде является диффузией фикловского типа, а в среде, имитирующей биологические жидкости, нефикловского типа.

Гели, в зависимости от воздействия, которое вызывает фазовый переход, делятся на:

- термочувствительные;
- чувствительные к составу растворителя;
- рН-чувствительные;
- ион-чувствительные;
- светочувствительные;
- биохимически чувствительные и др.

На основании данных, полученных при исследовании слабосшитых полиэлектролитных гидрогелей в водных солях и растворах кислот [120], Будтова Т.В. с сотрудниками показали, что в зависимости от отношения между внешним ионом и концентрациями полимера и от химической природы ионов, может иметь место различное распределение ионов в системе гидрогель–раствор. Теоретическую интерпретацию авторы основывали на диффузионном подходе. Из результатов данных работ следует, что, когда расстояние от поверхности гидрогеля превышает несколько радиусов Дебая, можно применять теорию Доннана.

В [121] исследованы термочувствительные гидрогели сополимеров N-изопропилакриламида и анионные полимеры, которые были получены радикальной бинарной сополимеризацией N-изопропилакриламида с 3-сульфопропилакрилатом К(І), 3-сульфопропилметакрилатом К(ІІ) и 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислотой (ІІІ) в присутствии сшивателя N,N-метиленабисакриламида и иницирующей системы N,N,N',N'-тетраметиленадидиамина/персульфат калия. Были изучены их набухание и

температурные переходы. Замечено, что с увеличением содержания I–III с 0 до 5% степень набухания и температура коллапса возрастают. Наибольший положительный эффект наблюдается в гидрогелях, содержащих 3-сульфопропилакрилат.

Лаврентьевой Е.К. с сотрудниками [122] синтезированы композитные гели на основе полиакриламида и поли(N-изопропилакриламида) с включенными частицами бентонита натрия. Показано, что наличие гидрофобных изопропильных групп в молекуле полимера способствует последующему образованию высокоупорядоченных агрегатов глины и цетилпиридиний хлорида в гелевом композите. Авторами замечено, что повышение температуры вызывает коллапс композитных гелей на основе поли(N-изопропилакриламида), однако при этом заметного изменения структуры ламелярных агрегатов глины с поверхностно-активным веществом не наблюдается. Обнаружено, что гель может стабилизировать ламелярные структуры, сформированные в суспензии органоглины до включения в набухшую полимерную сетку.

Ученые Японии [123] изучали в функции ионной силы и температуры процесс набухания/сжатия при изменении рН у новых сегментированных полиаминомочевин (ПАМ) с чередующимися последовательностями полярных (N,N'-диэтилендиамин) и неполярных (диэтиленфенилен) групп в основной цепи. ПАМ обнаруживает обратимый процесс набухания/сжатия при критическом изменении рН, причем изменение объема достигает 270 раз. Это свидетельствует о фазовом переходе. Переход этилендиаминовых звеньев в транс-конформацию при двойном протонировании может играть важную роль в набухании в связи с ужесточением полимерных стрендов. Гистерезис, наблюдаемый в процессе набухания/сжатия в воде при 30°C, исчезает при добавлении 0,05 М NaCl или при понижении температуры до 4°C. Рассмотрен процесс диффузии растворенного вещества через ПАМ матрицу на примере витамина B₁₂. При высоких рН на поверхности пленки образуется барьерный слой, препятствующий диффузии.

Дубровский С.А. с сотрудниками [124] исследовали гели с разной долей заряженных мономерных звеньев β при равновесном набухании в водно-солевых растворах. Степень набухания Q увеличивается с ростом β , но ее рост значительно слабее ($Q \sim \beta^{0,23}$ в 10^{-4} М NaCl), чем можно ожидать. Сдвиговый модуль G следует классическому предсказанию $G \sim Q^{-1/3}$ для гелей с низкими β ($\leq 0,067$). Для гелей с высокими β он увеличивается с Q (при высоких Q) вследствие отклонений от гауссовской упругости. Осмотическое давление, найденное из модуля или давления набухания, разделено на полимерную и осмотическую части. Полимерная часть изменяется $\sim Q^{-9/4}$, как осмотическое давление полуразбавленных водных растворов полиэтиленоксидов. Ионный вклад значительно меньше, чем давление идеального газа противоионов сетки; отношение этих величин уменьшается с ростом β и концентрации соли. Данное явление авторы объясняют частичной локализацией зарядов в сетке, приводящей к конденсации противоионов. Гели со стехиометрическим соотношением звеньев полиэтиленоксида и полиметакриловой кислоты

исследованы при равновесном набухании в буферных растворах различной ионной силы I . При $pH \geq 6$ наблюдается обычное полиэлектролитное поведение: степень набухания является высокой (~ 200) при низкой I и падает с ростом ионной силы. Снижение pH приводит к образованию интерполимерного комплекса между цепями полиэтиленоксида и поликислоты. В результате в узком интервале pH ($\sim 1,5$), авторами был замечен коллапс геля, причем отношение набухшего и сколлапсированного геля может быть очень большим (~ 25 при $I=0,1$ М). Таким образом, авторами установлено, что зарядение нейтральной сетки полиэтиленоксида существенно изменяет свойства геля и делает его чувствительным к электрохимическим факторам.

В статье Ельяшевича Г.К., Бельникевича Н.Г., Веснеболоцкой С.А. [125] изучена кинетика набухания гелей полиакрилата натрия в средах с различными значениями pH . Установлено, что зависимость степени равновесного набухания от pH имеет максимум, положение которого соответствует $pH=6$. Показано, что степень набухания уменьшается с увеличением степени сшивки, и эта зависимость носит S-образный характер для всех изученных гелей. Установлено, что процесс сжатия геля при его высушивании на воздухе после набухания в средах с pH от 3 до 13 обратим, в то время как после набухания в кислых средах с $pH < 3$ он оказывается необратимым вследствие замены ионов натрия на протоны.

Лопатинным В.В. с сотрудниками [126] изучена кинетика набухания полиакриламидных гелей медицинского назначения, различающихся концентрацией сшивающего агента N,N' -метиленбисакриламида и содержащих небольшое количество повияргола – дисперсию коллоидного серебра, стабилизированную поливинилпирролидоном. Представлен аппарат для описания кинетики набухания, основанный на рассмотрении этого процесса как релаксационного, сопровождающегося изменением коэффициента диффузии во времени. Авторами дана оценка средней молекулярной массе межзловых цепей и найдено, что сетка является достаточно дефектной. Установлено, что при увеличении доли сшивающего агента от 1 до 2 мас.% размер линейных цепей между узлами сетки возрастает, а при дальнейшем повышении доли сшивающего агента от 2 до 5 мас.% остается примерно постоянным. В интервале высоких концентраций сшивающего агента изменяется лишь скорость набухания, количество свободной и связанной воды в геле также практически не меняется. Проведено гистологическое исследование синтезированных гидрогелей и показаны для медицинских целей. Необходимая частота сшивки в них достигается выбором соответствующей концентрации сшивающего агента, а стерилизация – введением повияргола.

В статье Вшивкова С.А., Русинова Е.В. [127] по данным о набухании сетчатых полимеров рассчитаны числа сольватации звеньев макромолекул для ряда систем полимер–растворитель. Проанализировано изменение соотношений связанного и свободного растворителя в полимерных гелях в зависимости от плотности сетки полимера и термодинамического качества растворителя.

В [128] умеренно набухаемый в воде гидрогель с молекулярно упорядоченной структурой агрегатов получали сополимеризацией акриловой кислоты с гидрофобной 16-акрилоилгексадекановой кислотой и 12-акрилоилдодекановой кислотой. Дифракция рентгеновских лучей показала, что набухание сетчатой структуры сначала происходит за счет беспорядка в структуре слоя, а затем за счет исчезновения кристаллизации боковых цепей. Изменения в степени набухания производят за счет изменения рН или добавления этанола к водному гелю. Данные по набуханию согласуются с результатами дифракции рентгеновских лучей.

При экспериментальном исследовании [129] поведения частично ионизированных слабо сшитых гелей на основе полиакриламида, которые претерпевают дискретный фазовый переход – коллапс в водно-ацетоновых смесях, а также гелей полиакриловой и полиметакриловой кислот, для которых в тех же условиях характерна постепенная контракция, методом изотермической калориметрии измерены концентрационные зависимости энтальпии набухания гелей в смесях с объемной концентрацией ацетона 0, 20, 30 и 40%, использованные для расчета параметра взаимодействия полимерной сетки со средой по мере приближения к пороговой концентрации коллапса. Установлено, что в резко коллапсирующих гелях на основе полиакриламида вплоть до концентрации ацетона 40% энтальпийный параметр взаимодействия не превышает 0,2, что существенно меньше критического значения. В противоположность этому в гелях на основе поликислот, для которых характерна плавная контракция, энтальпийный параметр достигает значения 0,6 при таком же содержании ацетона. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ослабление энергетике взаимодействия слабо сшитой заряженной полимерной сетки со средой не является решающей причиной дискретного фазового перехода – коллапса.

Филипповой О.Е., Васильевым В.Г. и др. в [130] изучено образование кинетически замороженных структур и их механические свойства. Объектами исследования являлись полиакриламидные гели, содержащие 2; 5 и 10% звеньев катионного бромида диаллилдиметиламмония или анионного метакрилата Na или Cs. В качестве растворителя использовали смеси вода–этанол с различной долей плохого растворителя – этанола. Показано, что заряженные гели застекловываются в высоко набухом состоянии в сравнении с незаряженным гелем. Чем больше плотность заряда гелей, тем больше относительная масса геля в кинетически замороженном состоянии.

Способность гидрогелей резко и обратимо отвечать на небольшие изменения внешних условий определяет их использование как функциональных материалов в самых разных областях.

Изученные Синани В.А. и др. [131] сорбционно-сепарационные системы на основе термочувствительных гидрогелей, предназначенных для разделения биологических макромолекул, является весьма актуальной задачей химии полимеров и мембранной технологии. Для решения этой задачи были выбраны два подхода. Первый из них заключается в создании собственно мембранных систем на основе полимерных гидрогелей, обладающих пористостью, изменяю-

щейся под воздействием внешних условий. Такие "псевдомембранные" системы получены радикальной сополимеризацией матрицеобразующего мономера акриламида (ААМ) с N,N'-метиленбисакриламидом (БИС) и сомономером, полимеры которого в растворах оказываются термочувствительными (N-изопропилакриламид – ИПА и K'-диэтилакриламид – ДЭА). Такие гидрогели обладают различной степенью проницаемости по белкам при температурах выше и ниже НКТС, но не отличаются высокой механической прочностью. Введение в инертные гидрогели частиц наполнителя, способных к существенному изменению своих свойств при изменении температуры, приводит к системам, обладающим механической прочностью, упругостью, высокой набухаемостью и одновременно термочувствительностью. В качестве второго подхода использовали принцип радиационно-химической модификации мембранных пленок термочувствительными гидрогелями. Модификация приводит к появлению у исходных мембранных материалов термочувствительности, что проявляется в изменении проницаемости мембран по воде на несколько порядков при переходе через НКТС.

В [132] обсуждены проблемы использования различных гидрогелей на основе сшитого поли-1М-изопропилакриламида (ПИПА) и сополимеров с основными и кислотными группами как материалов для контроля потоков жидкостей. Сконструирован хемо-механический клапан для этих цепей. Поток жидкости поступает прямо на гель-привод, который состоит из цилиндра, наполненного маленькими частицами чувствительного сшитого полимера. Показано, что чувствительные полимеры могут быть использованы для контроля потока, эффективность которого зависит от температуры, pH среды и содержания органических растворителей в воде. Приведено описание синтеза и обсуждены вопросы применения тонких слоев ПИПА в микротехнике.

Барановский В.Ю. и др. [133] синтезировали ограниченно набухающие в воде полимерные сетки на основе полиакриловой кислоты и макродиизоцианатов разного строения. В набухших сетках (гидрогелях) методом спинового зонда обнаружены гидрофильные и гидрофобные локальные области. Локальная подвижность в гидрофобных областях зависит от структуры макродиизоцианата, но для всех гелей она существенно ниже, чем локальная подвижность в гидрофильных областях. Высказано предположение, что наличие гидрофобных и гидрофильных областей и различие в их локальной динамике должны оказывать существенное влияние на фармакокинетику освобождения лекарственных препаратов, иммобилизованных в изученных гидрогелях.

Samchenko Yu.M. с сотрудниками [134] предложили методику получения гидрогелей на основе сополимеров акриламида и акриловой кислоты, для изготовления контактных глазных линз, способных в течение длительного времени десорбировать лекарственный антиглаукомовый препарат (пилокарпин). Принцип действия такой системы основан на образовании ионных связей между полиионами и лекарством, являющимся азотистым ос-

нованием. Медленно текущий гидролиз такого соединения обеспечивает длительное высвобождение лекарства в окружающее пространство.

Павлюченко В.Н. с сотрудниками [135] методом матричного синтеза при использовании в качестве матрицы лекарственного вещества – цефазолина – синтезировали гидрогели на основе сшитых сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата и функциональных мономеров (акриловая кислота или диметиламиноэтилметакрилат), обладающие эффектом памяти. Показано, что полученные гидрогели имеют повышенную сорбционную активность по отношению к целевому лекарственному веществу и при определенных условиях замедленную скорость высвобождения лекарства из гидрогеля (эффект памяти). Авторы рассматривают синтезированные гидрогели в сочетании с цефазолином, как новую лекарственную форму пролонгированного действия для лечения инфекционных заболеваний.

В [136] реакциями алкилирования линейного поли-5-винилтетразола ди- и полифункциональными соединениями, содержащими подвижные атомы галогенов или оксирановые циклы, получены образцы сетчатого полимера. В ионизованном состоянии «сшитый» поли-5-винилтетразол способен ограниченно набухать в воде с образованием гидрогелей. Показано, что тетразолсодержащие гидрогели могут служить матрицей для стабилизации частиц металлов, существующих в наноразмерном состоянии.

Полимерные матрицы уже давно успешно используются для сорбции и десорбции переходных металлов [137]. Авторами рассмотрены комплексообразующие свойства линейных и слабосшитых полиамфолитов бетаинового типа с ионами различных металлов. Обнаружено, что полимерметаллические комплексы линейных полимерных бетаинов выпадают в осадок, тогда как комплексообразование сшитых аналогов – гидрогелей – сопровождается окрашиванием и сжатием образцов. Различия в сорбционной способности водорастворимых полимеров, авторы объясняют формированием пяти- и шестичленных хелатных циклов, отличающихся между собой по константе устойчивости. Движущей силой сорбции металлов гидрогелями является «эстафетный транспорт» ионов металлов в объем гидрогеля за счет лигандного обмена. Высокая сорбционная и десорбционная способность, а также возможность регенерации амфотерных гидрогелей в среде минеральных кислот выдвигает их в качестве перспективных материалов для гидromеталлургии и ионообменной хроматографии.

В [138] изучено взаимодействие слабо сшитых гелей полиметакриловой кислоты и неионного геля на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола с ионами железа Fe^{2+} в водных растворах. Проведено сравнительное исследование конформационного состояния и абсорбционной способности гелей при взаимодействии с ионами железа и ферроина. Установлено, что ионы Fe^{2+} эффективно абсорбируются как гелями полиметакриловой кислоты, так и гелями на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола. При этом гели полиметакриловой кислоты поджимаются, а неионные гели на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола, напротив, набухают. При взаимодействии гелей с иммобилизованными ионами Fe^{2+} с

фенантролином происходит эффективная абсорбция комплексона и образование комплексов Fe^{2+} -фенантролин в объеме геля, что индуцирует поджатие гелей. Взаимодействие гелей полиметакриловой кислоты с ферроином сопровождается абсорбцией комплекса, образованием трехкомпонентных комплексов и коллапсом геля. Установлено, что эффективность образования трехкомпонентных комплексов в объеме геля не зависит от метода их получения.

Саввин С.Б., Михайлова А.В., Ефимов Н.Н., Минин В.В. [139] изучили сорбцию комплексов меди (II) с неорганическими и органическими лигандами в гидрофильных сетчатых полимерах. Для этого были использованы сополимеры акриламида с акриловой кислотой как наиболее типичные представители особого класса полимеров – сильнонабухающих полимерных гидрогелей. Предложен вероятный механизм сорбции, определены параметры спектров ЭПР, проведено сравнение с другими известными сорбентами.

В условиях надвигающегося глобального потепления актуальным остается вопрос о возможности использования гидрофильных полимеров с сетчатой трехмерной структурой для повышения эффективности технологий орошения. Авторами [140–142] была сделана попытка дальнейшего развития теории и методов количественной характеристики, и на этой основе осуществлена разработка принципов получения сильнонабухающих полимерных гелей и прогнозирования особенностей их поведения в различных условиях: солевого состава окружающей среды, наличия давления, пространственных ограничений и т.д. Получены гидрогели путем прививки акриловой кислоты, ее солей и других мономеров на различные сорта крахмала, а также путем сшивания технического полиакриламида. При переходе от воды к растворам солей авторами замечено значительное снижение набухания гелей, что на взгляд авторов, обусловлено частичной заряденностью полимерной сетки. Для моделирования влияния солей на влагопоглощение сильнонабухающих полимерных гелей был выбран раствор Кнопа, отражающий состав почвенного раствора. По мнению авторов, зависимость характеристик получаемых гелей от условий синтеза и состава открывает возможности для оптимизации этого способа.

Таким образом, проведенный литературный обзор показал, практическое отсутствие данных по синтезу и исследованию свойств сополимеров на основе полиэтиленгликольмалеината с ионогенными мономерами.

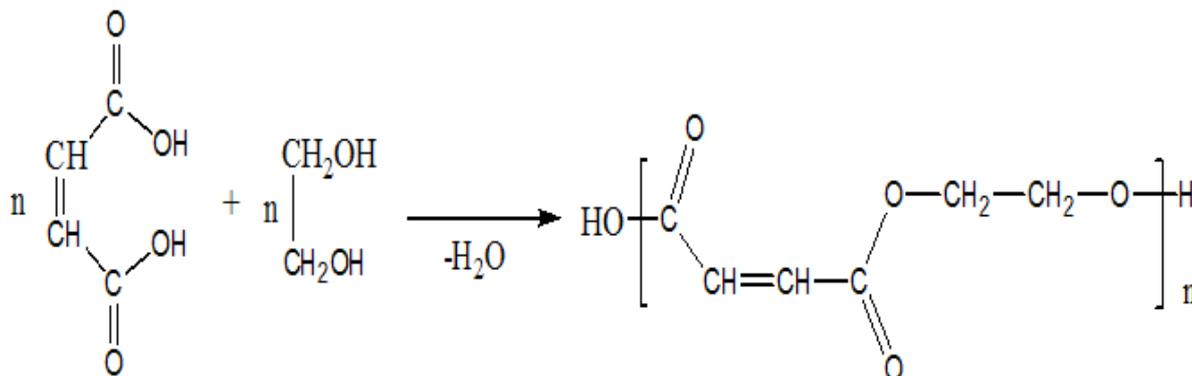
В связи с этим исследование закономерностей получения, физико-химических свойств, а также изыскание областей применения сополимеров полиэтиленгликольмалеината с ионогенными мономерами может расширить теоретические и практические представления и выявить новые закономерности химии полиэфигов и гидрогелей.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

2.1.1 Синтез полиэтиленгликольмалеината

Полиэтиленгликольмалеинат получен реакцией поликонденсации малеиновой кислоты и этиленгликоля по следующей схеме: [143]



В реакционную колбу загружали 1 моль малеиновой кислоты и 1 моль этиленгликоля и после сборки прибора реакционную смесь нагревали в течение 45–50 мин при перемешивании на воздушной бане до 120–130°C. Когда температура бани достигала 100°C, начинали подачу азота, доходящую почти до поверхности реакционной массы. Скорость подачи газа регулировали зажимом так, чтобы через промежуточную склянку с гликолем проходило 2–3 пузырька в секунду.

Для определения кинетики процесса через 30, 60, 120, 180 мин после получения в реакционной колбе однородной смеси в предварительно взвешенные колбы отбирали пробы (0,3–0,4 г с точностью до 0,0002 г), в которых определяли кислотное число и молекулярный вес. Поликонденсацию заканчивали, когда кислотное число достигало значения 35. Выход продукта составил 92%.

В ИК-спектрах полиэтиленгликольмалеината присутствуют полосы поглощения ($-\text{C}=\text{C}-$) в области 1675–1765 cm^{-1} , колебания с участием эфирной связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ при 1162 cm^{-1} , колебания ($\text{C}-\text{O}$) группы 1170 cm^{-1} .

2.1.2 Методы очистки и константы мономеров, растворителей и вспомогательных веществ

Малеиновую кислоту марки «ч.д.а.» очищали перекристаллизацией из ацетона, сушили под вакуумом. $T_{\text{кип.}} = 139 \text{ K}/40 \text{ мм рт.ст.}$; $n_d^{20} = 1,4280$; $d_4^{20} = 1,0687$

Этиленгликоль перегоняли вакуумной перегонкой. Среднюю фракцию сушили над сульфатом натрия, после декантации вновь подвергали фракционированию. $T_{\text{кип.}} = 197,9^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл.}} = -12,6^\circ\text{C}$; $n_d^{20} = 1,431$; $d_4^{20} = 1,1112$.

Акриловую кислоту (АК) марки «ч» сушили над прокаленным сульфатом магния и очищали двукратной перегонкой в вакууме. $T_{\text{кип.}} = 300 \text{ К}/40 \text{ мм рт.ст.}$; $n_d^{20} = 1,4222$; $d_4^{20} = 1,0511$.

Метакриловую кислоту (МАК) марки «ч» высушивали над прокаленным сульфатом магния и очищали двукратной перегонкой в вакууме. $T_{\text{кип.}} = 303 \text{ К}/8 \text{ мм рт.ст.}$; $n_d^{20} = 1,4280$; $d_4^{20} = 1,0511$.

Акриламид (АА) трижды перекристаллизовывали из горячего бензола и сушили в вакууме до постоянной массы. $T_{\text{пл.}} = 357,5 \text{ К}$, $d_4^{20} = 1,222$.

Динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из этанола. $T_{\text{пл.}} = 375 \text{ К}$. Продукт хранили в холодильнике, в темноте.

Диоксан сушили гидроксидом калия, затем перегоняли над металлическим натрием. $T_{\text{кип.}} = 367 \text{ К}$; $n_d^{20} = 1,4224$.

Диметилформамид (ДМФА) – марки «ч» сушили оксидом бария и очищали перегонкой. $T_{\text{кип.}} = 462 \text{ К}$; $d_4^{20} = 0,9484$, $n_D^{20} = 1,4303$.

Диметилсульфоксид (ДМСО) – марки «ч» сушили окисью вария и очищали простой перегонкой $T_{\text{кип.}} = 373 \text{ К}$, $d_4^{20} = 1,0900$, $n_D^{20} = 1,4774$.

Этанол очищали перегонкой при атмосферном давлении и сушили над металлическим кальцием. $T_{\text{кип.}} = 351 \text{ К}$, $n_d^{20} = 1,3611$, $d_4^{20} = 0,7893$.

Диэтиловый эфир сушили гидридом кальция, после чего при атмосферном давлении перегоняли над металлическим натрием. $T_{\text{кип.}} = 308 \text{ К}$; $n_d^{20} = 1,3526$; $d_4^{20} = 0,6610$.

Ацетон марки «ч» очищали перегонкой. $T_{\text{кип.}} = 329 \text{ К}$; $n_d^{20} = 1,4421$; $d_4^{20} = 0,9737$.

Буферные растворы готовили из стандарт-титров.

Неорганические соли (NaCl, CaCl₂) марки «х.ч.» и «ч.д.а.» использовали без дополнительной очистки.

Для приготовления водных растворов использован бидистиллят.

После очистки и перегонки все применяемые мономеры и растворители имели константы, хорошо совпадающие с литературными данными [144].

2.2 Методика проведения эксперимента

2.2.1 Синтез сополимеров

Сополимеры полиэтиленгликольмалеината с АК и МАК синтезировали радикальной сополимеризацией в массе при $T = 333 \text{ К}$ при различных исходных массовых соотношениях сомономеров в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты, применяемого в качестве инициатора, используя методику, предложенную в работе [146]. Мономеры заливали в ампулы, продували аргоном и термостатировали при 333 К . Сополимеризацию проводили в течение 14 часов. Синтезированные гидрогели отмывали от

непрореагировавшего мономера водой в течение 2 недель, затем трижды промывали ацетоном. Полимеры сушили в вакуумном шкафу при 313 К до постоянной массы.

Состав сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами идентифицирован данными ИК-спектров, в которых имеются валентные колебания соответствующих функциональных групп.

2.2.2 Синтез терполимеров

Терполимеры синтезировали в присутствии ДАК радикальной терполимеризацией при соотношении мономерная смесь–растворитель = 1:2, при различных исходных массовых соотношениях мономеров при 333 К. В качестве растворителя был использован хлороформ.

Мономеры заливали в ампулы, продували аргоном и термостатировали при 333 К. Сополимеризацию проводили в течение 6 часов. Синтезированные сополимеры для очистки их от остатков непрореагировавших мономеров трижды переосаждали из раствора диэтилового эфира и ацетона.

Сшитые сополимеры отмывали от непрореагировавших мономеров водой и ацетоном в течение 6–8 часов в аппарате Сокслета и сушили до постоянной массы.

Состав сополимеров определяли потенциометрическим титрованием с последующей проверкой с помощью растрового электронного микроскопа.

2.3 Физико-химические методы исследования полимеров

2.3.1 Определение молекулярной массы полиэтиленгликольмалеината

Принцип этого метода определения молекулярной массы состоит в измерении углового распределения рассеянного раствором полимера монохроматического света.

Рассеяние света жидкостями вообще, и растворами полимеров в частности, обусловлено флуктуациями плотности вследствие теплового движения частиц. Флуктуация плотности раствора приводят к оптической неоднородности среды. Проявляются статистические флуктуационные образования, объемы которых малы по сравнению с величиной длины волны падающего света, взятой в третьей степени (λ^3). Такие образования обуславливают возникновение осмотических сил, стремящихся к уравниванию свойств системы в каждой точке раствора. Степень рассеяния монохроматического света раствором (мутность) τ^0 связана с осмотическим давлением реального раствора следующим соотношением, известным как уравнение Дебая:

$$\tau^0 = \frac{32(3,14)^3 n_0^2 (n - n_0)^2}{3\lambda^4 N_A C \left[\frac{\partial(\pi_0 / RT)}{\partial C} \right]} \quad (4)$$

где, n и n_0 – показатели преломления растворителя и раствора соответственно;

N_A – число Авагадро;
 π_0 – осмотическое давление;
 C – концентрация раствора;
 λ – длина волны.

Учитывая, что $\pi_0 = (RT / M_w)(C + BC^2)$, после ряда преобразований получаем следующую зависимость мутности от величины молекулярной массы:

$$\frac{HC}{\tau^0} = \frac{1}{M_w} + \frac{2BC}{RT} \quad (5)$$

здесь, H – величина, характерная для данной системы полимер–растворитель:

$$H = \frac{32(3,14)^3 n_0^2 (\Delta n / \Delta C)^2}{3\lambda^4 N_A} \quad (6)$$

$\frac{\Delta n}{\Delta C}$ – среднее значение.

Вычисление значения постоянной в уравнении Дебая для растворов полистирола в толуоле, если известно, что $n = 1,503$, а $\Delta n / \Delta C = 3,38 \cdot 10^{-2}$ при $\lambda = 546$ нм.

Согласно уравнению (1.3):

$$H = \frac{32(3,14)^3 \cdot 1,503^2 (3,38 \cdot 10^{-2})^2}{3(5460 \cdot 10^{-8})^4 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 1,58 \cdot 10^{-7}.$$

Точность определения молекулярно-массовых и конформационных характеристик молекул зависит от нефелометрических характеристик используемого растворителя. Значения мутности некоторых растворителей приведены в таблице 1.

Выше отмечалось, что осмотическое давление является характеристикой изменения химического потенциала раствора и обусловлено активностью растворенного вещества a^0 . Можно показать, что мутность системы увеличивается при увеличении активности растворенных частиц. Иными словами, с повышением a^0 возрастает доля рассеянного света. Интенсивность рассеянного света I_0 , наблюдаемого под углом θ к падающему монохроматическому лучу, называется оптической анизотропией растворенных частиц полимера и изменяется при изменении угла наблюдения. Оптическая анизотропия этих частиц состоит в том, что величина интенсивности рассеяния неодинакова вдоль различных осей молекулярного клубка.

Таблица 1 – Значения абсолютной мутности R_{90}^0 некоторых растворителей (λ – длина волны)

Растворитель	λ , Å	R_{90}^0 , см ⁻¹	t , °C
Бензол	4300	48,4	25
	5460	16,3	25
Толуол	5460	18,6	25
Сероуглерод	5460	70,0	25
Тетрахлорид углерода	4360	15,8	30
	5460	5,6	25
Диметиловый эфир	4360	9,2	20
	5460	5,6	25
Диметилэтилкетон	5460	4,7	25

Зависимость интенсивности рассеянного света от угла наблюдения рассеянного луча называется соотношением (числом) Рэлея, или приведенной интенсивностью.

$$R_{\theta_i} = r^2 I_{\theta_i} / I_0 - \text{приведенная интенсивность,} \quad (7)$$

где I_{θ_i} и I_0 – интенсивность рассеянного и падающего света соответственно;

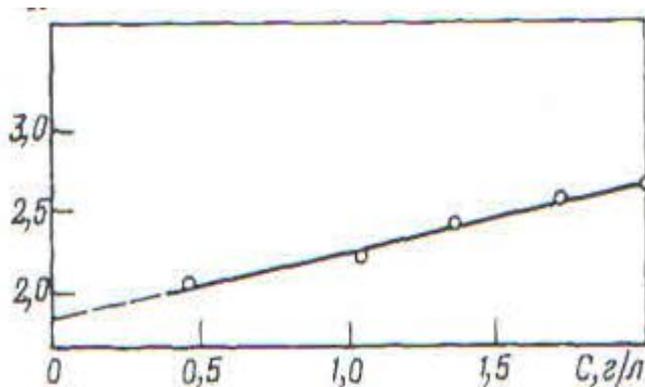
r – расстояние от частицы до наблюдателя.

На практике при определении мутности часто вычисляют величину R_{θ_i} , а не τ^0 . Поэтому,

$$\frac{HC}{R_{\theta_i}} = \frac{1}{M_w} + \frac{2BC}{RT} \quad (8)$$

При малых значениях C зависимость $HC / R_{\theta_i} = f(C)$ выражается прямой, отсекающей при $C \rightarrow 0$ на оси ординат отрезок, равный обратной величине молекулярной массы:

$$\left. \frac{HC}{R_{\theta_i}} \right|_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M_i} \quad (9)$$



Так как общее рассеяние раствора представляет собой сумму рассеяний каждой частицы, то

$$R_0^0 = \sum R_{0i}^0 = H \sum_i C_i M_i = H C \overline{M}_w \quad (10)$$

Данные расчеты возможны, если прибор выдает абсолютные значения R_{0i} с порядком 10^{-6} см^{-1} . В противном случае необходимо знать цену деления шкалы нефелометра (β), которая находится экспериментально с использованием эталонного растворителя и рассчитывается по формуле:

$$\beta = \frac{R_{90}^0}{\tau_0} \left(\frac{n}{n_1} \right)^2, \quad (11)$$

где β – цена деления шкалы нефелометра, см^{-1} ;

R_{90}^0 – значение абсолютной мутности эталонного растворителя, см^{-1} ;

n – показатель преломления растворителя;

n_1 – показатель преломления эталонного растворителя;

τ_0 – мутность эталонного растворителя по показаниям нефелометра.

Тогда приведенная интенсивность растворов полимеров рассчитывается по формуле:

$$R_{0i} = \beta (\tau_{0i} - \tau_0) \quad (12)$$

И используется для построения графика зависимости $\frac{HC}{R_{0i}} = f(C)$,

где τ_{0i} – мутность раствора полимера по показаниям нефелометра;

τ_0 – мутность растворителя по показаниям нефелометра.

Существует два основных метода интерпретации результатов измерений для растворов макромолекул: *метод асимметрии* и *метод двойной экстраполяции*.

2.3.2 Определение состава со- и терполимеров

Состав полученных сополимеров определяли потенциометрическим методом. Для этого навески сополимеров 0,2 г выдерживали в 30 мл

дистиллированной воды до установления постоянной массы (равновесного набухания). После чего в раствор добавляли 2 капли фенолфталеина и оттитровывали 0,01 н раствором $NaOH$ до появления малиновой окраски. Точное значение рН перехода измеряли с помощью лабораторного иономера марки И-160 МИ. Состав сополимера рассчитывали с использованием методики титрования смеси кислот [145].

2.3.3 Определение степени набухания

Равновесную степень набухания гидрогеля определяли гравиметрическим методом, навески полимеров ($m_0 = 0,3$ г) выдерживали в водных растворах в течение суток. Массу сухого образца определяли после высушивания полимера в вакуумном шкафу до постоянного веса. Количество поглощенной жидкости определяли по массе набухшего образца. Степень набухания геля α рассчитывали как отношение массы набухшего гидрогеля в точке равновесного набухания к его исходной массе в сухом состоянии:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0 \quad (13)$$

где, m – масса набухшего геля, г;

m_0 – масса сухого вещества, г.

Количество непрореагировавших двойных связей малеинатных групп синтезированных сополимеров определяли бромид-броматным методом [143].

Бромное (иодное) число характеризуется количеством галогена (в г), присоединившегося к 100 г полимера. Согласно данному методу, бромирование проводят раствором KBr и $KBrO_3$ (бромид-броматный раствор), выделяющим свободный бром под действием концентрированной соляной кислоты.

Для анализа готовят раствор 5.568 г $KBrO_3$ и 40 г KBr в 1 л воды, 10%-ный раствор иодида калия, 10%-ный раствор HCl и 0,1н. раствор тиосульфата натрия.

В две конические колбы помещают точно взвешенные навески (1-2 г) исследуемого полимера и добавляют по 10 мл четыреххлористого углерода или хлороформа. Параллельно ставят контрольный опыт. После растворения полимера в колбы добавляют точно 25 мл бромид-броматного раствора и 10 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, осторожно взбалтывают и оставляют на 4 ч в темноте. Затем приливают 15 мл 10%-ного раствора иодида калия и 150 мл воды. Выделившийся иод оттитровывают 0.1 н. раствором тиосульфата в присутствии раствора крахмала до обесцвечивания.

Бромное число (б.ч.) рассчитывают по формуле:

$$\text{б.ч.} = \frac{(a-b) \times 0.008 \times 100}{g} \quad (14)$$

где, a – объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; b – объем раствора тиосульфата, израсходованного на

титрование анализируемой пробы, мл; 0.008 – количество брома, соответствующее 1 мл 0.1 н. раствора тиосульфата, г; g – навеска полимера, г.

Содержание свободного мономера в полимере x (в %) определяют по формуле:

$$x = \frac{\text{б.ч.экспериментальное}}{\text{б.ч.теоретическое}} \quad (15)$$

2.4 ИК-спектрометрические исследования

ИК-спектры снимали на лабораторном инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ.

При изготовлении образцов методом прессования таблеток в качестве вещества матрицы использовали чистый KBr, не содержащий посторонних полос поглощения, предварительно размельченный и осушенный.

С помощью электронных весов ЛВ 210-А отвешивали 1 мг со- и терполимеров, к которым затем добавляли порошок KBr, довели общий вес навески до 300 мг. Приготовленную навеску загружали в полушарие вибротельницы и размельчали в течение 1–2 минут. Измельченную смесь образца полимера и KBr равномерным слоем засыпали в пресс-форму поверх нижнего пуансона и слегка утрамбовывали с помощью верхнего пуансона, вращая его рукой. Далее производили откачку пресс-формы в течение 5–10 минут для удаления из пробы воздуха. Полученная таким образом таблетка диаметром 13 мм, толщиной около 1 мм помещалась непосредственно в спектрометр в диапазоне 500–4500 см⁻¹.

2.5 Изыскание областей практического применения со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината

2.5.1 Изучение влияния сополимеров полиэтиленгликольмалеината на всхожесть, энергию прорастания и росткость некоторых кустарниковых и травянистых растений

Влияние на всхожесть, энергию прорастания и росткость кустарниковых и травянистых растений проводили в питомнике на территории Каркаралинского государственного национального парка при непосредственном участии биологов и агрономов.

1-опыт. Влияние на всхожесть и энергию прорастания семян сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой исследовались на отростках обычной сосны (лат. *Pinus sylvestris*).

Для наблюдений использовали отростки обычной сосны выращенных в Каркаралинском и Кентском лесных окрестностях и храненных на протяжении 4 месяцев в природном холодильнике, а также семена, собранные в данных окрестностях в 2011 г.

Все семена прошли тщательную обработку. Семена сосны замачивали в 4% растворе NaCl, в результате чего были отобраны пригодные для эксперимента. Раскладку семян проводили в условиях, обеспечивающих максимальную стерильность, т.е. в изоляционной камере, где отсутствует

движение воздуха. Перед работой дезинфицировали рабочее место и употребляемые предметы. Во время работы металлические предметы (пинцеты, иглы) стерилизовали над пламенем спиртовки.

Согласно природным особенностям, поскольку семена сосны не требуют дальнейшей обработки, они были сразу высажены.

Взятые 4 отростка были высажены на «участке–1», в 2 ряда, на одной с гидрогелем, вторая без гидрогеля. Исходная длина отростков 5,4, 3,7 см, и 2×2 см. На «участке–2» в таком же порядке были высажены семена. Саженцы сразу после посадки были единичды политы 10 л воды. Среда роста и исходные параметры были под тщательным наблюдением.

2-опыт. Исследование влияния гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с метакриловой и акриловой кислотой на росткость астры и лилии.

Для опыта были отобраны и посажены в две посуды отростки астры и лилии одинаковой длины. В первую посуду отростки высажены без порядка, во второй посуде с использованием гидрогеля в 3 ряда. Каждый из рядов содержал различное количество гидрогеля: 0,28г, 0,57г и 0,11г соответственно. После посадки каждая посуда была полита 500 мл воды.

Замер отростков и всхожести проводился через каждые 7 дней. В определенный день производили анализ семян на всхожесть. По каждой пробе подсчитывали общее количество проросших семян. Результаты анализа по каждой пробе суммировали и выводили средний процент всхожести.

Во время проращивания семян следили за поддержанием температуры в термостате и за влажностью подстилки, не допуская её высыхания или избыточного увлажнения.

Влажные камеры выдерживали при 15–20°C.

Вычисление всхожести семян (V) производили по следующей формуле:

$$V = \frac{M \cdot 100}{m} \quad (16)$$

где,

m – количество семян, взятых для анализа;

M – количество нормально проросших семян.

2.5.2 Изучение сорбционных свойств со- и терполимеров

Сорбционную способность ионов металлов исследуемых сополимеров оценивали путем измерения оптической плотности растворов соли двухвалентной меди, в которые помещали образцы гидрогелей, на фотоколориметре КФК-2МП в интервале длин волн от 540–590 нм, с использованием кюветы толщиной 5 мм.

Исходный раствор был приготовлен путем растворения 0,393 г сульфата меди в 1000 мл дистиллированной воды. Далее из полученного раствора брали 1 мл аликвоты и доводили объем раствора водой до 100 мл. Содержание в данном растворе $[Cu^{2+}] = 0,001$ мг.

Для эксперимента 10 мл исходного раствора соли двухвалентной меди разбавили водой до 100 мл. Такой раствор содержал в себе $[Cu^{2+}] = 0,01$ мг.

Для построения градуировочной кривой был приготовлен ряд стандартных растворов в следующем порядке: в мерные колбы вместимостью 50 мл вливали по 1 мл 50% соли сегнета, 1 мл 15% раствора аммиака, 0,5 мл раствора крахмала (0,25 г крахмала растворяли в 100 мл воды) и 1 мл раствора натриевой соли диэтилдитиокарбамата (НДДК), для чего 1 г НДДК растворяли в 1 л воды. Добавляли необходимое количество раствора сульфата меди и доводили до метки водой, после тщательного перемешивания измеряли оптическую плотность.

Таблица 2 - Приготовление стандартных растворов

Объем приливаемого раствора $CuSO_4$, мл	Содержание Cu^{2+} в образце, в 50 мл	Содержание Cu^{2+} в 1л литре
Содержание Cu^{2+} в исходном образце 0,001 мг		
0,5	0,0005	0,01
1,0	0,0010	0,02
2,0	0,0020	0,04
3,0	0,0030	0,06
4,0	0,0040	0,08
5,0	0,0050	0,10
6,0	0,0060	0,12
7,0	0,0070	0,14
8,0	0,0080	0,16
9,0	0,0090	0,18
10,0	0,0100	0,20
Содержание Cu^{2+} в исходном образце 0,01 мг		
2,0	0,02	0,4
4,0	0,04	0,8
5,0	0,05	1,0

2.5.3 Синтез полимероникелевых композиций

Образцы геля на основе сополимеров полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой помещали в раствор хлорида никеля заданной концентрации и выдерживали до установления равновесного распределения соли между раствором и гелем. После насыщения образцы геля погружали в раствор восстановителя – гипофосфита калия, катализатором восстановления служил аммиачный раствор хлорида серебра. Восстановление вели при $20^{\circ}C$ в течение двух часов. Определение количества никеля в составе катализатора определяли на атомно-адсорбционном спектрометре AA 140 Varian (США). С помощью микроскопа Axioscop 40 Pol и сканирующего зондового микроскопа JSPM – 5400 (США) получены снимки поверхности полимерметаллических комплексов.

2.6 Математическая обработка полученных результатов

Для повышения точности полученных в ходе проведения эксперимента данных, была проведена их математическая обработка по следующим формулам:

Среднее значение измеряемой величины:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (16)$$

где n – число измерений;

X_i – результат i -го измерения;

i – порядковый номер измерения.

Отклонение от среднего значения для каждого измерения:

$$\Delta X = \bar{X} - X_i \quad (17)$$

Среднеквадратичная ошибка:

$$S_n = \frac{\sum_{i=1}^n (X - X_i)^2}{n - 1} \quad (18)$$

Дисперсия:

$$D = (S_n)^2 = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (X - X_i)^2}{n - 1} \right)^2 \quad (19)$$

Доверительный интервал:

$$E = t_{\alpha, n} \frac{S_n}{\sqrt{n}} \quad (20)$$

где, $t_{\alpha, n}$ – критерий Стьюдента;

α – доверительная вероятность.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Радикальная сополимеризация полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами

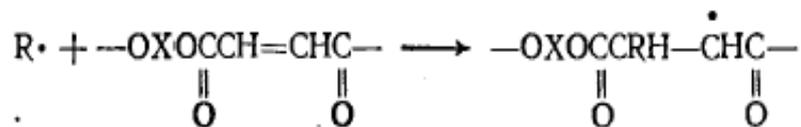
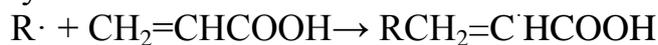
Широкое внедрение продуктов ненасыщенных полиэфиров в различные отрасли промышленности привело к необходимости разработки специальных марок смол, отверждение которых в ряде случаев отличается специфическими особенностями. Так, иногда весьма желательно быстрое отверждение полиэфирных смол при повышенных температурах; с другой стороны, при изготовлении ряда изделий недопустим разогрев полимера до высоких температур. Свойства отвержденных полиэфиров в основном определяются составом исходного полиэфира, методом его синтеза, строением и концентрацией мономера, сополимеризуемого с полиэфиром, и условиями сополимеризации.

Сами по себе полиэферы способны отверждаться уже при комнатной температуре. Однако процесс отверждения идет очень медленно, поэтому их обычно совмещают с виниловыми мономерами, способными к сополимеризации с полиэфиром. Скорость сополимеризации двойных связей полиэфира с двойными связями винилового мономера гораздо выше, чем скорость взаимодействия двойных связей полиэфира между собой, о чем свидетельствует неспособность полиэтиленгликольмалеината к гомополимеризации.

К настоящему времени опубликовано немало работ, посвященных различным исследованиям ненасыщенных полиэфирных смол. Показано, что продукты отверждения ненасыщенных полиэфиров широко применяются в самых различных областях техники и промышленности. Из них получают литую изоляцию в электро- и радиотехнике, цементы, покрытия, а также стеклопластики, которые используются в авто-, судо- и авиастроении. В автомобильной промышленности применяется для изготовления кузовов, бамперов, тюнинговых деталей автомобилей. С применением ненасыщенного полиэфира и стеклоткани формируют корпуса лодок и катеров, устраняют повреждения на кузовах автомобилей. Работы, посвященные исследованиям ненасыщенных полиэфирных смол, для получения стимулчувствительных гидрогелей практически отсутствуют.

Полиэтиленгликольмалеинат – продукт поликонденсации малеиновой кислоты с этиленгликолем – был использован нами для получения сшитых со- и терполимеров, способных поглощать и удерживать большие количества воды, что определяет широкий спектр их применения. Введение в состав полиэтиленгликольмалеината звеньев, содержащих карбоксильные группы, путем его сополимеризации с МАК и АК [146] должны придать образующимся сополимерам высокие сорбирующие свойства, кроме того варьирование содержания последних, позволяет регулировать размер пространственной сетки.

Реакцию радикальной полимеризации полиэтиленгликольмалеината с исследуемыми мономерами следует представлять протекающей по следующему механизму:



При реакции инициирования свободные радикалы $R\cdot$, образующиеся при распаде ДАК, присоединяют по двойным связям молекулы акриловой и метакриловой кислот, вследствие чего образуются активные центры. Рост молекулярной цепи происходит посредством присоединения образованных активных центров, т.е. свободных радикалов других молекул исходных мономеров. При сополимеризации п-ЭГМ с данными мономерами могут одновременно протекать три элементарные реакции: присоединение молекул виниловых мономеров к активным центрам п-ЭГМ, соединение двух молекул п-ЭГМ по их активным центрам и сшивание двух полиэфирных цепей виниловой цепочкой. В результате всех вышеописанных реакций, образуется трехмерная сетка, плотность сшивки которой, будет зависеть от количества ненасыщенных звеньев в структуре полиэтиленгликольмалеината. Реакции обрыва могут протекать по механизмам, указанным на рисунке 5.

В связи с этим, представлялось интересным исследование сополимеров полиэтиленгликоля с акриловой и метакриловой кислотами при различных соотношениях мономерной смеси, с целью исследования физико-химических свойств полученных сополимеров.

Полиэтиленгликольмалеинат получен реакцией поликонденсации малеиновой кислоты и этиленгликоля при температуре 393–403К, контроль хода реакции осуществляли посредством определения кислотного числа.

Значения молекулярной массы п-ЭГМ, определенной по объему выделенной воды и методом светорассеяния на нефелометре марки 2100 NACH, имеют хорошую сходимость: 8420 а.е.м.

В результате сополимеризации нами получены нерастворимые полимеры сетчатой структуры. Полиэлектролитные свойства сшитых сополимеров п-ЭГМ–МАК и п-ЭГМ–АК обусловлены, прежде всего, присутствием карбоксильных групп в структуре геля, подтвержденных с помощью ИК-спектроскопии (приложение Б). Наличие карбоксильных групп обеспечивает процесс набухания, а полимерная сетка стремится к распределению растворителя – воды по всему объему. Процесс набухания не сопровождается разрушением образцов и обуславливается, образованием диссоциированных поли-карбоксил ионов, способных создать не только прочный каркас в результате взаимного отталкивания полиионов, но также создавать оболочку низкомолекулярных контрионов водорода и формировать вокруг себя двойной электрический слой.

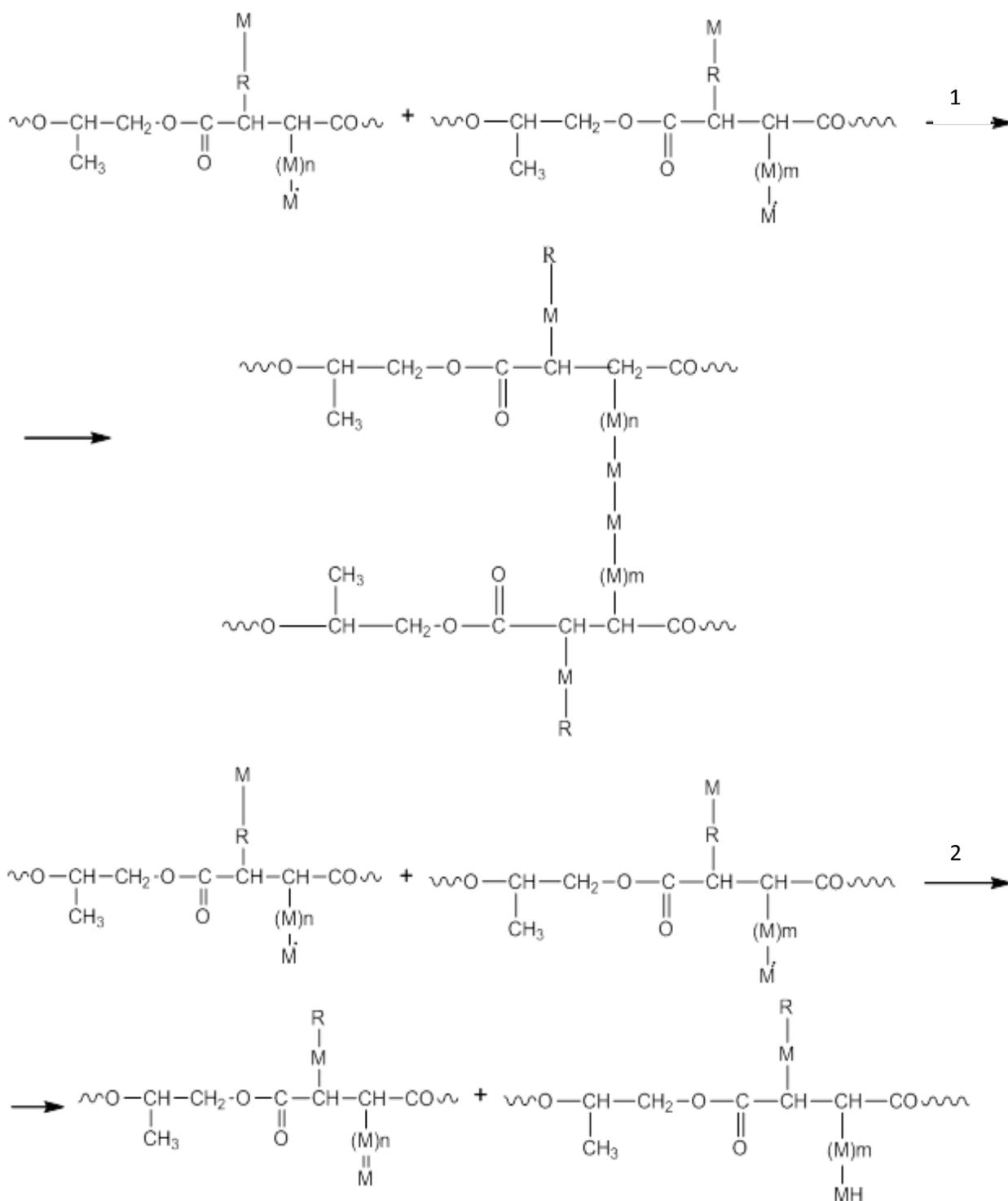


Рисунок 5 – Механизмы обрыва цепи реакций сополимеризации п-ЭГМ с АК и МАК

Зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Составы и свойства сополимеров п-ЭГМ (M₁)–АК (M₂) и п-ЭГМ (M₁)–МАК (M₂), [I] = 8 моль/м³, T = 333 К

Состав исходной мономерной смеси, мас.%		Выход, %	Состав сополимера, мас.%		α, %	Содержание малеинатных групп
M ₁	M ₂		m ₁	m ₂		
АК						
10.2	89.8	86.5	18.1	81.9	485	56.8
15.1	84.9	91.2	29.2	70.8	1200	63.9
25.3	74.7	92.6	39.1	60.9	634	64.5
40.1	59.9	94.9	48.8	51.2	487	69.9
50.4	49.6	96.2	67.3	32.7	375	72.2
МАК						
9.8	90.2	87.8	22.8	77.2	2542	57.3
15.2	84.8	92.2	37.3	62.7	6968	69.8
25.1	74.9	93.6	42.6	57.4	1761	63.4
40.8	59.2	94.5	51.8	48.2	827	74.1
50.3	49.7	95.3	69.5	30.5	807	75.3

Из таблицы 3 следует, что максимальной степенью набухания обладают сополимеры п-ЭГМ–МАК с составом 37.3:62.7 мас.% и п-ЭГМ:АК 29.2:70.8 мас%. Сополимеры п-ЭГМ-АК с содержанием 18.1:81.9 мас.% уступают по объему аккумулированной воды сополимеру п-ЭГМ:АК 29.2:70.8 мас.%, а сополимер п-ЭГМ–МАК с составом 22.8:77.2 мас.% показывает низкую набухающую способность в сравнении с сополимером п-ЭГМ-МАК 37.3:62.7 мас.% почти в три раза. Низкие значения влагосорбируемости сополимеров с меньшим содержанием звеньев виниловых мономеров можно объяснить недостаточной степенью сшивки образующейся пространственной сетки так, как в данных системах акриловые мономеры, выполняя роль сшивающего агента. Этим и объясняется тот факт, что с дальнейшим понижением содержания акриловой и метакриловой кислот в составе сополимеров, сорбционные способности соответствующих сополимеров постепенно понижаются. Так, при переходе к сополимеру п-ЭГМ-АК с содержанием второго мономера 32.7 мас.% от сополимера с содержанием винилового мономера 70.8 мас.% степень набухания уменьшается ~ в 3 раза. Как было сказано выше, при сополимеризации полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами параллельно могут протекать несколько различных реакций. С увеличением содержания в смеси звеньев акриловой и метакриловой кислот вероятность протекания реакций разветвления увеличиваются, и плотность сетки уменьшается, при этом молекулярная масса сополимеров увеличивается. С увеличением содержания в исходной мономерной смеси п-ЭГМ увеличивается вязкость среды в связи с этим вероятность протекания реакций обрыва по механизму (1) увеличиваются и соответственно увеличивается плотность сетки. Согласно исследованиям

Функе с сотрудниками, в отверженных продуктах на основе полиэфиров с высоким содержанием малеинатных звеньев, большое количество этих ненасыщенных групп остаются непрореагировавшими. В связи с этим, структура сополимеров на основе п-ЭГМ представляется нам как сетка, состоящая из фрагментов разной величины, построенных из поликонденсационных и сополимерных цепей. Цепи обоих типов связаны друг с другом ковалентными связями через малеинатные группы, т.е. указанные фрагменты сополимера с общей малеинатной группой образуют гигантскую сетку. Определенные бромид-броматным методом количество непрореагировавших двойных связей малеинатных групп с увеличением содержания в составе исходной смеси п-ЭГМ закономерно увеличивается.

Следует отметить, что сополимеры с МАК обладают большей сорбционной емкостью, чем сополимеры с АК (рисунок 6). С целью поиска объяснений большей поглощающей способности гидрогелей МАК в сравнении с сополимерами с АК нами была исследована морфология поверхностей рассматриваемых образцов с использованием метода растровой электронной микроскопии (рисунок 7).

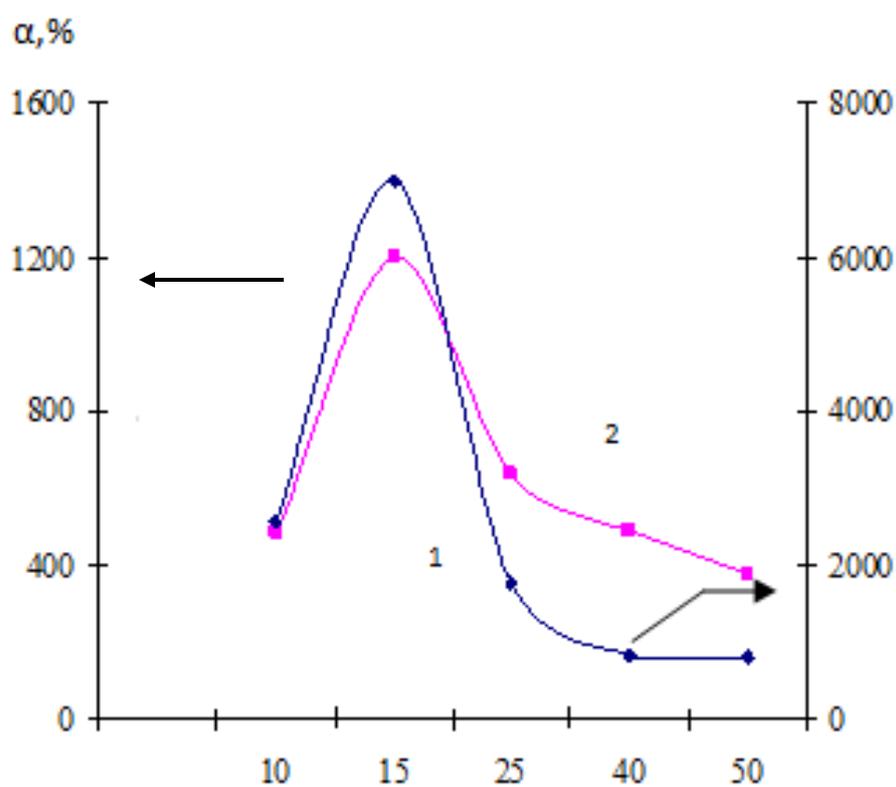


Рисунок 6 – Зависимость степени набухания сополимеров п-ЭГМ–МАК (1) и п-ЭГМ–АК (2) от содержания п-ЭГМ в ИМС

Из представленных рисунков видно, что сополимеры п-ЭГМ–МАК являются крупно-пористыми, в сравнении с сополимерами п-ЭГМ–АК, этим, по всей видимости, и обусловлена большая набухающая способность сополимеров с МАК в водных средах.

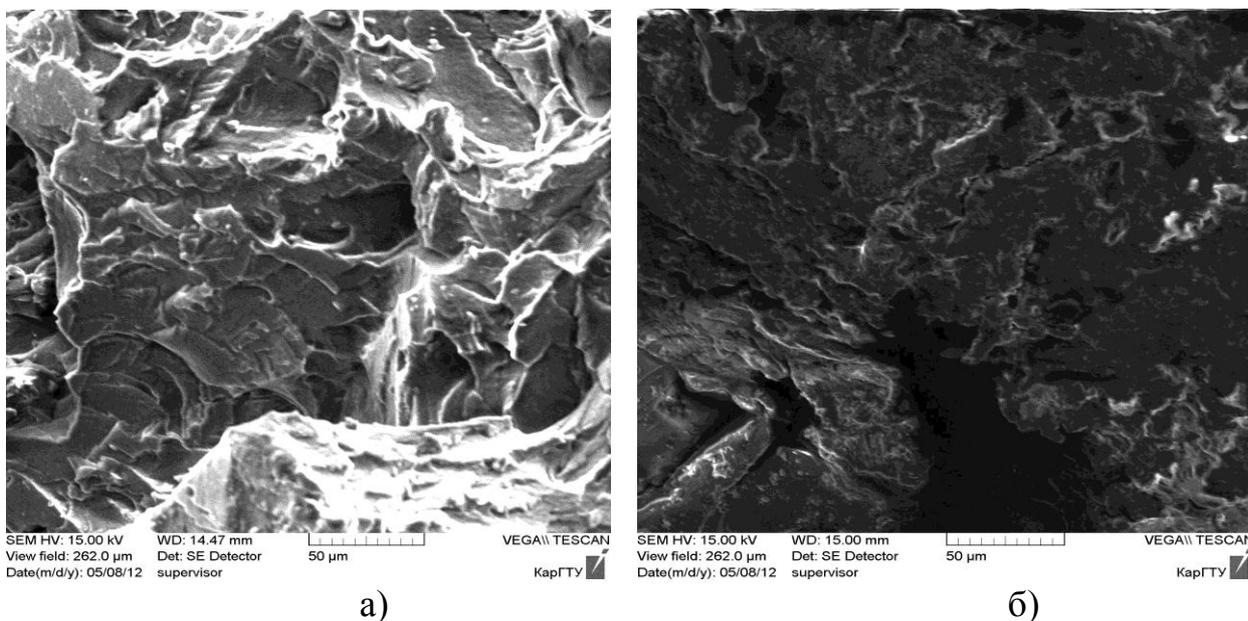


Рисунок 7 – Снимки РЭМ сополимеров п-ЭГМ-МАК 32,3:67,7 мас.% (а), п-ЭГМ-АК 29,2:70,8 мас.% (б)

Как видно из таблицы 3, при любых исходных соотношениях сомономеров сополимер обогащен звеньями п-ЭГМ. Более наглядно эту зависимость демонстрирует диаграмма состава сополимеров (рисунок 8). В соответствии с рисунком 8, кривые расположены выше линии азеотропа: что свидетельствует о том, что сополимеры п-ЭГМ–МАК и п-ЭГМ–АК обогащены звеньями п-ЭГМ.

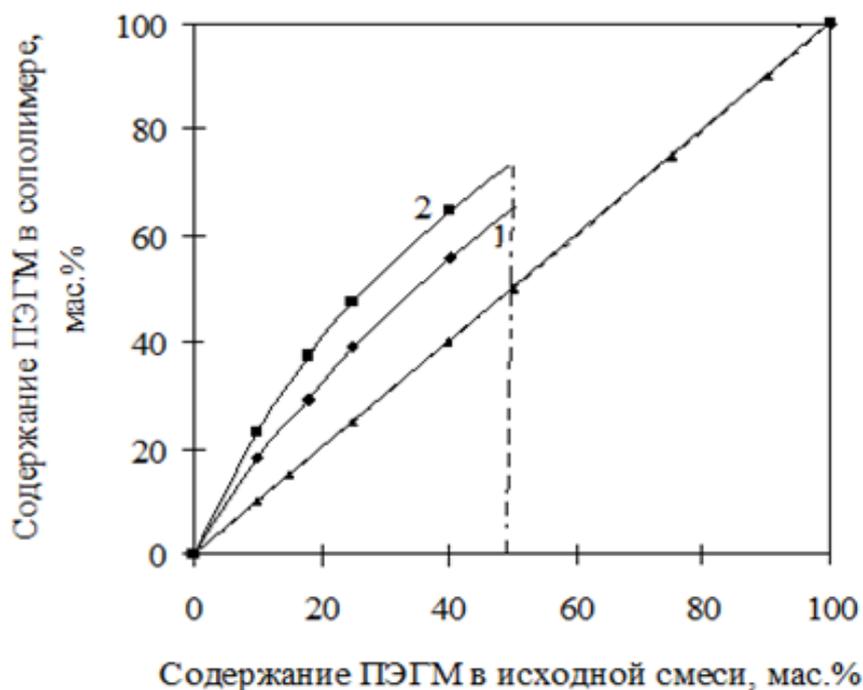


Рисунок 8 – Диаграмма состава сополимеров п-ЭГМ–АК (1), п-ЭГМ–МАК (2) от состава исходной мономерной смеси

Таким образом, варьирование исходной мономерной смеси позволяет получить сополимеры с различной влагосорбирующей способностью.

3.2 Терполимеризация полиэтиленгликольмалеината с некоторыми виниловыми мономерами

Одним из наиболее распространенных методов получения новых полимеров с заданными свойствами является совместная полимеризация двух и более полифункциональных мономеров. Неотъемлемым условием возможности регулирования свойствами сополимеров является необходимое знание закономерностей протекания реакций их образования, в частности, зависимостей «исходное соотношение мономеров–состав сополимера», «состав–свойства». В литературе достаточно рассмотрены преимущества, которые дает сополимеризация бинарных систем. Известно, что радикальная терполимеризация создает еще больше возможностей для управления свойствами конечных продуктов. В большинстве случаев два сомономера присутствуют в сополимере в больших количествах, придавая ему основные требуемые свойства, а третий сомономер вводят в небольших количествах для модификации в каком-либо специфическом направлении [32].

Литературный поиск показал множество данных по тройной сополимеризации стирола, акрилонитрила, метилметакрилата, α -олефинов и других мономеров. Данные по терполимеризации полиэфиров, в частности полиэтиленгликольмалеината с различными ионогенными мономерами отсутствуют.

Определенный интерес в плане моделирования и управления свойствами представляют полимеры, в макроцепях которых содержатся реакционноспособные функциональные группы. Особенно это важно при разработке сильнонабухающих стимулчувствительных полимерных гидрогелей. Для решения поставленной цели подходящим мономером является полиэтиленгликольмалеинат, поскольку при его совместной сополимеризации с некоторыми виниловыми мономерами, получены сильнонабухающие вещества. Введение звеньев п-ЭГМ в состав сополимеров в небольших количествах, позволяет получать трехмерно сшитые полимерные сетки.

На основании вышеизложенного нами для исследования выбраны следующие пары тройных систем полиэтиленгликольмалеинат–акриламид–акриловая кислота (I), полиэтиленгликольмалеинат–акриламид–метакриловая кислота (II).

Терполимеры синтезировали в присутствии инициатора ДАК радикальной терполимеризацией при соотношении мономерная смесь–растворитель = 1:2, при различных исходных соотношениях мономеров при $T = 333 \text{ K}$ [147]. В качестве растворителя был использован хлороформ. Составы сополимеров определяли потенциометрическим титрованием, результаты хорошо коррелировались с данными, полученными с помощью растрового электронного микроскопа (приложение Б2).

Полиамфолитные свойства сшитых терполимеров п-ЭГМ–АА–МАК и п-ЭГМ–АА–АК, обусловлены присутствием частично гидролизированных амидных

и карбоксильных групп в структуре геля, наличие которых также подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Ионизация карбоксильных групп вносит основной вклад в процесс набухания и стремления к распределению растворителя – воды – по всему объему полимерной сетки.

Данные по набуханию сшитых терполимеров в воде при рН 6,86 (буферный раствор) при различных составах сополимеров представлены в таблице 4.

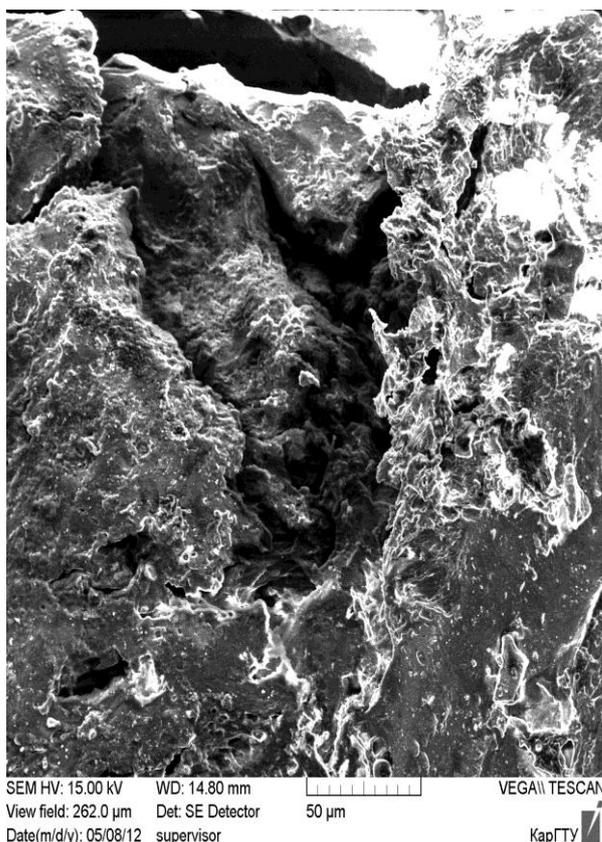
Таблица 4 – Зависимость состава терполимеров и степени набухания (α) от состава исходной мономерной смеси

M_1	M_2	M_3	m_1	m_2	m_3	α , %
п-ЭГМ–АА–МАК						
15.2	14.9	69.9	12.1	16.8	71.1	8959
14.9	34.9	50.2	12.5	32.4	55.1	2850
14.8	49.8	35.4	12.9	54.1	33.0	660
15.1	70.1	14.8	13.0	65.8	21.2	250
п-ЭГМ–АА–АК						
15.0	14.8	70.2	12.4	15.5	72.1	3430
14.9	34.8	50.3	13.8	33.4	55.1	2430
14.9	50.0	35.1	14.3	56.2	29.4	640
14.8	70.2	15.0	14.1	67.1	18.8	210

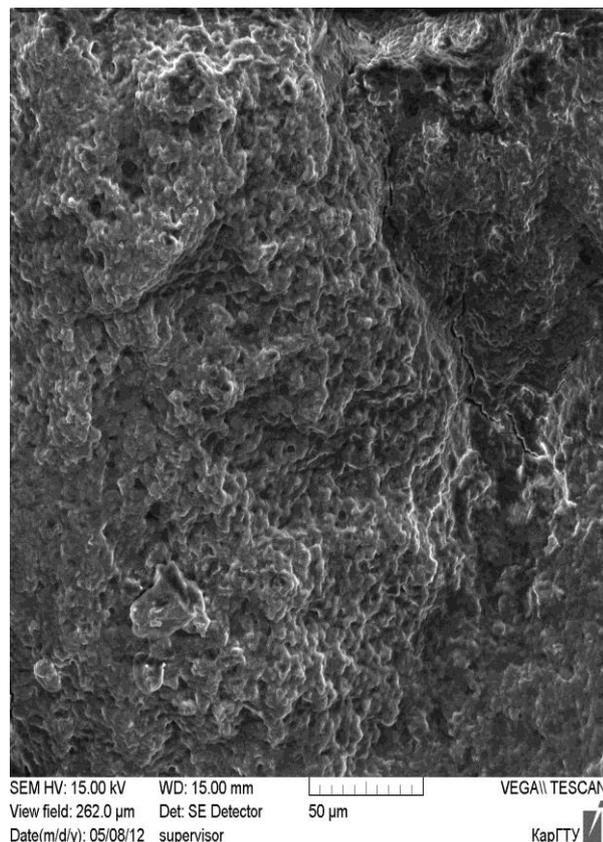
Согласно данным, представленным в таблице 4, содержание мономерных звеньев определенного типа в полимерной сетке напрямую определяется его концентрацией в исходной мономерной смеси, т.е. чем выше значение M конкретного мономера, тем выше его содержание в полимерной сетке, формируемой в процессе трехмерной сополимеризации.

Из сравнения образцов гелей п-ЭГМ–АА–МАК, а также п-ЭГМ–АА–АК видно, что переход от гелей с относительно низким содержанием МАК и АК в составе полимерной сетки к образцам гелей с более высоким их содержанием сопровождается существенным повышением равновесной степени набухания α , что обусловлено увеличением вклада ионной составляющей в общий процесс набухания.

В тоже время, из сравнения терполимеров п-ЭГМ–АА–МАК с п-ЭГМ–АА–АК с одинаковым составом исходной мономерной смеси, гидрогели с МАК обладают заметно большим коэффициентом набухания в сравнении с гидрогелями с АК.



а)



б)

Рисунок 9 – Снимки РЭМ сшитых терполимеров п-ЭГМ–АА–МАК и п-ЭГМ–АА–АК 17.1:38.3:44.6 мас. % (а), 18.1:14.2:67.7 мас. % (б)

Морфология поверхности является одной из важных характеристик гидрогелей, позволяющей охарактеризовать не только свойства сшитых сополимерных систем, но также перспективы их дальнейших исследований и применения. Для исследования морфологии поверхности гидрогелей нами был использован метод растровой микроскопии. Из представленного рисунка 9 видно, что терполимеры п-ЭГМ–АА–МАК являются крупно-пористыми в сравнении с терполимерами п-ЭГМ–АА–АК. Этим в значительной степени, на наш взгляд, обусловлена большая набухающая способность сшитых терполимеров с МАК в воде и водных средах.

Таким образом, синтезированные терполимеры на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой, метакриловой кислотами и акриламидом обладают достаточно высокими влагосорбирующими свойствами.

3.3 Влияние рН среды на поведение гелей на основе со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой, метакриловой кислотами и акриламидом

Согласно анализу литературных данных, сильнонабухающие полимерные гели нашли широкое применение в качестве влагоабсорберов в агротехнике для повышения влагоемкости почв и улучшения влагообеспеченности растений, для укрепления почвы и защиты от оползней и селей, в медицине, в

строительстве, а также во многих других областях сельского и народного хозяйства [130–135]. При сшивании виниловыми мономерами полимерных цепей ненасыщенной полиэфирной смолы, имеющих линейное строение, происходит образование относительно жесткой и химически инертной трехмерной сетки полимерного геля, обладающей хорошими абсорбционными свойствами по отношению к воде.

Наличие в структуре таких гелей функциональных звеньев, способных к ионизации, повышает их чувствительность к различным изменениям параметров внешней среды. Как показывают литературные источники, одним из таких параметров, способных существенно влиять на свойства полимерных гелей, является рН среды.

Большое количество зарубежных и отечественных работ посвящено изучению гидрогелей на основе поликарбоновых кислот, но поведение последних, в составе которых содержатся звенья п-ЭГМ, не исследованы.

В состав рассматриваемых нами со- и терполимеров наряду со звеньями кислот, имеющих ионизированные карбоксильные группы, ковалентно присоединенные к основной цепи, входят звенья п-ЭГМ, в связи с чем они должны характеризоваться некоторыми отличительными особенностями, не наблюдаемыми для обычных поликарбоновых кислот с рН чувствительными свойствами.

В настоящем разделе исследовано влияние кислотности среды на поведение гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ с акриловой и метакриловой кислотами и терполимеров п-ЭГМ–АА–МАК и п-ЭГМ–АА–АК .

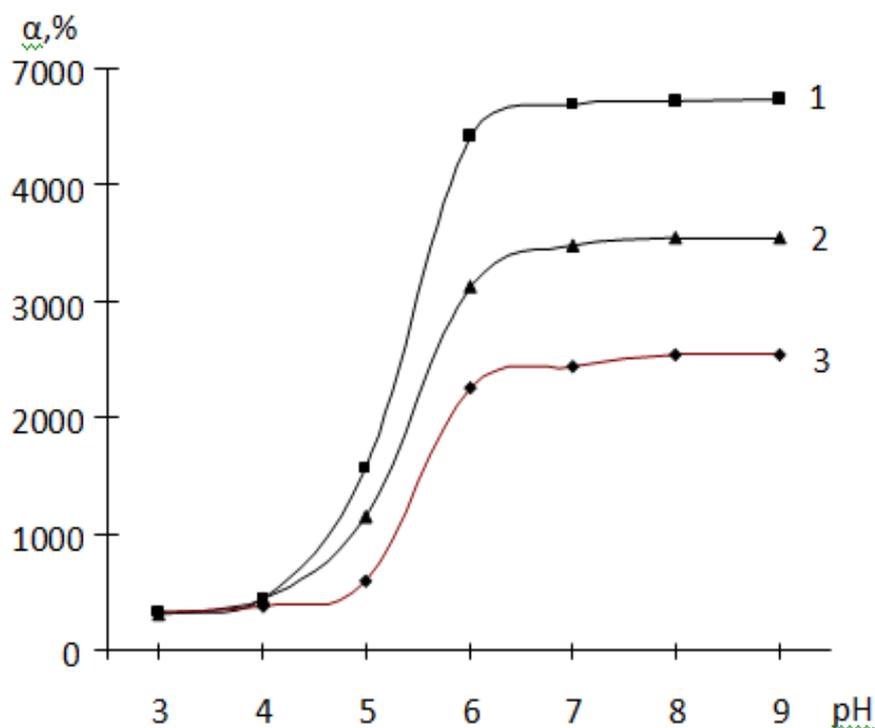
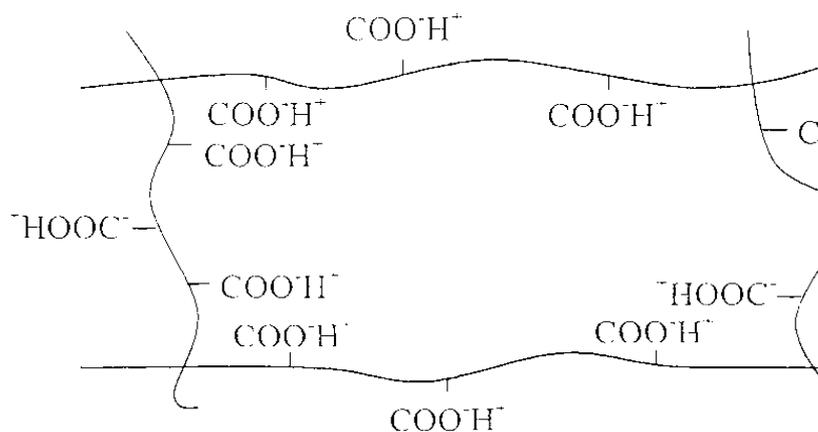


Рисунок 10 – Влияние рН среды на размер гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ–МАК (1 – 37.3:62.7; 2 – 22.8:77.2; 3 – 42.6: 57.4 мас.%)

На рисунке 10 представлены зависимости набухающей способности гелей на основе п-ЭГМ с МАК различного массового состава от рН среды.

Как видно из рисунка, гидрогели на основе сополимеров п-ЭГМ с МАК проявляют высокую чувствительность к изменению рН среды [148-149]. Так, как исследуемые нами полимеры содержат ионизированные карбоксильные группы, ковалентно присоединенные к основной цепи, то основополагающим фактором, определяющим набухание исследуемого геля, является электростатическое отталкивание одноименно заряженных карбоксильных групп, которое повышается с увеличением рН раствора из-за возрастания степени их диссоциации по следующей схеме:



В кислой области происходит подавление ионизации карбоксильных групп и формируется их более компактная конформация, следствием которого является коллапс полимерного геля. С увеличением значения рН, т.е. при погружении образца сополимера п-ЭГМ-МАК в раствор с щелочной средой наблюдается значительное набухание гидрогеля. Данное явление объясняется тем, что при подщелачивании в растворе образуются молекулы соли, вследствие чего диссоциация протекает легче.

Представленные на рисунке 10 кривые зависимости набухающей способности гелей на основе сополимеров п-ЭГМ-МАК от изменения рН среды представляют собой пример набухания гидрогелей, содержащих кислотные группы.

Несомненный интерес представляет также влияние природы сомономера, на свойства гидрогеля. В связи с этим, нами исследовано поведение гелей на основе сополимеров п-ЭГМ с другой ненасыщенной карбоновой кислотой – акриловой кислотой (АК) при тех же условиях, что и предыдущая система.

На рисунке 11 в сравнении представлено влияние рН среды на набухающую способность гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ с МАК и АК.

Из представленного рисунка 11 следует, что вид кривой зависимости размеров образцов сополимеров п-ЭГМ с АК аналогичен кривым набухания

сеток, в составе которых присутствуют звенья МАК. Причиной резкого уменьшения размеров гидрогелей в кислой среде является снижение количества ионизированных карбоксильных групп и усиление роли дополнительных водородных связей между этими группами в процессе сжатия [89]. С увеличением рН среды доминирующая роль водородных связей в сжатии цепей ослабевает, и процессы притяжения обуславливаются гидрофобными взаимодействиями.

Также стоит отметить, что несмотря на наличие гидрофобной метильной группы в составе метакриловой кислоты, влагопоглощаемость сополимера п-ЭГМ–МК в два раза больше, чем у сополимера с АК.

Таким образом, из представленных данных следует, что гидрогели на основе сополимеров п-ЭГМ с АК и МАК ведут себя как типичные полиэлектролиты, содержащие ионизированные кислотные группы, ковалентно присоединенные к основной цепи.

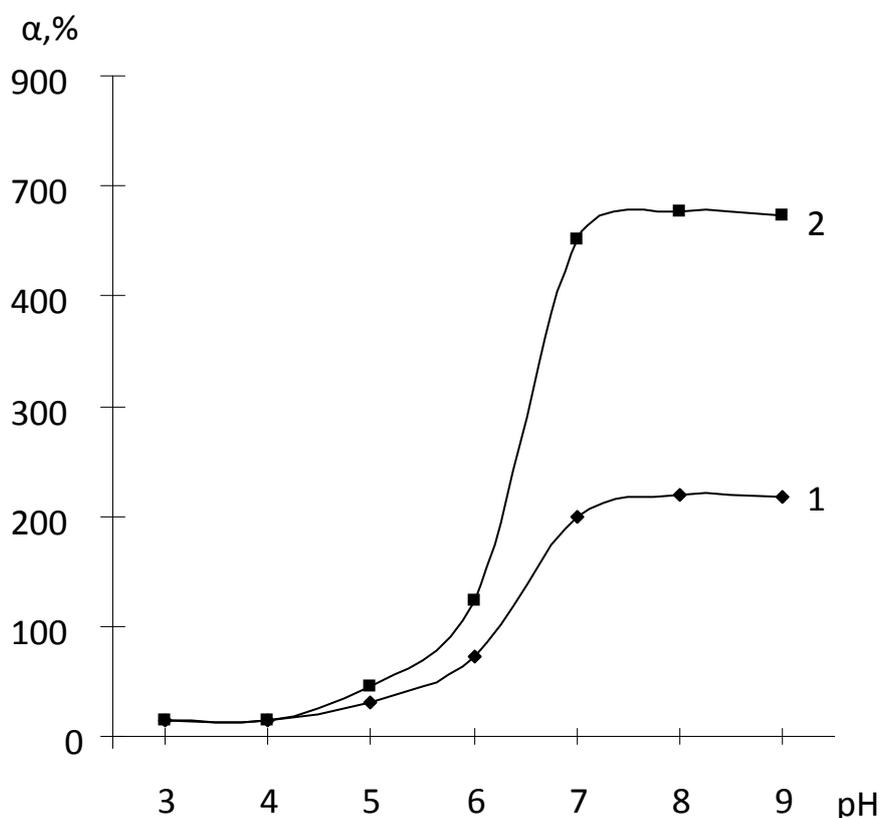


Рисунок 11 – Влияние рН среды на размер полимерных гидрогелей основе сополимеров п-ЭГМ – АК, п-ЭГМ-МАК (1 – АК 22,8:77,2 мас.%; 2 - 29,2:70,8 мас.%, соответственно)

При исследовании поведения гидрогелей на основе терполимеров п-ЭГМ–АА–АК и п-ЭГМ–АА–МАК при изменении значений рН среды наблюдали экстремальный характер кривой зависимости с минимумом в кислой среде [150].

Из представленных данных на рисунках 12 и 13 видно, что основополагающее влияние на ход кривых зависимости набухающей способности терполимеров п-ЭГМ–АА–МАК и п-ЭГМ–АА–АК от рН раствора

оказывает природа сомономера. Гидрогели с различным содержанием кислотных и основных групп в макроцепях при изменении рН демонстрируют различные типы поведения.

Так, сополимеры п-ЭГМ-АА-АК и п-ЭГМ-АА-МАК с большим содержанием звеньев акриловой и метакриловой кислот (кривые 1, 2) ведут себя как типичные полиэлектролиты. При меньших значениях рН, равных 3–4, гидрогели показывают наименьшие значения влагопоглощения, в связи с чем их структура представляется нам в виде «клубка». С перемещением показателя рН в слабокислую область, замечено повышение показателя сорбируемости исследуемых образцов примерно в 2,5 раза. Как видно из экспериментальных данных, щелочная среда благоприятствует набуханию гидрогелей п-ЭГМ-АА-МАК и п-ЭГМ-АА-АК с содержанием звеньев АК и МАК ~70 мас.%. Так, при рН 9 значение α для терполимера акриловой кислоты достигает порядка 4000. Такое поведение гидрогелей, как и в случае двойных полимеров, мы связываем с ионизацией карбоксильных групп, имеющих достаточное количество в составе полиэтиленгликольмалеината и рассматриваемых акриловых мономерах, способных растягивая «клубки» между сшивками, способствовать сорбции молекул воды.

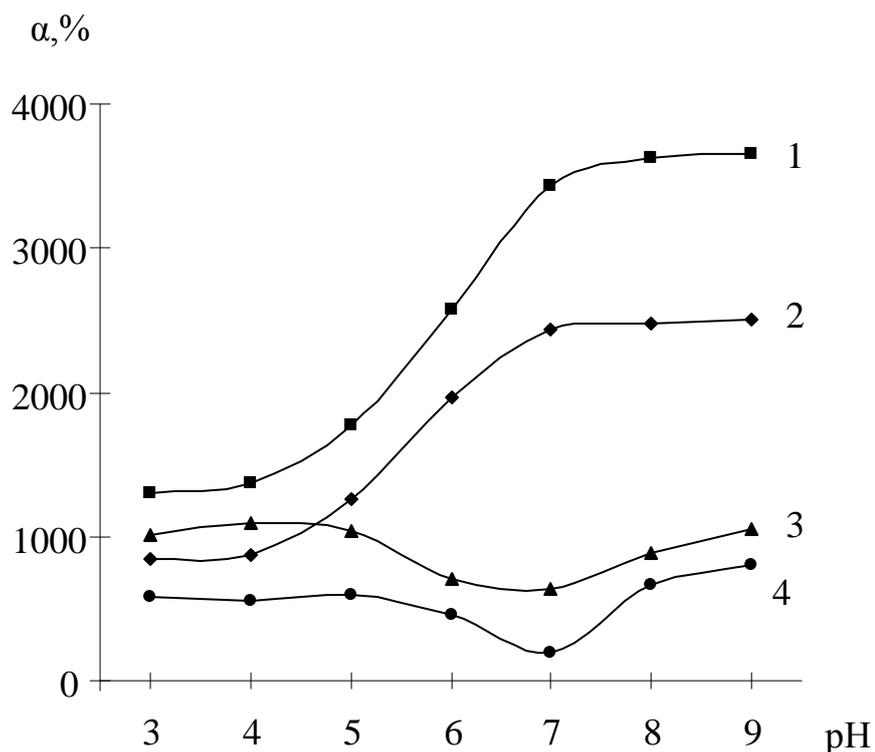


Рисунок 12 – Влияние рН среды на размер полимерных гидрогелей основе терполимеров п-ЭГМ-АА-МАК (1 – 12.4:15.5:72.1; 2 – 13.8:33.4:55.1; 3 – 14.3:56.2:29.4; 4 – 14.1:67.1:18.8 мас.%)

Как видно из экспериментальных данных, зависимость набухания терполимеров с содержанием АА в терполимерах 56.2 и 67.1 мас.% носит экстремальный характер с широким минимумом набухания при рН среды, близком к нейтральной. Следует отметить, что тип кривых зависимости

набухания рассматриваемых образцов указывает на полиамфолитный характер сополимеров п-ЭГМ–АА–МАК и п-ЭГМ–АА–АК, т.е на наличие в макроцепи кислотных и основных групп. Смещение минимума набухания сополимера в щелочную область, обусловлено, по-видимому, частичным гидролизом акриламидных звеньев. Известно, что даже небольшая доля гидролизованных акриламидных групп способна оказать существенное влияние на ход процесса, поэтому для полимеров, с содержанием акриламида ~ 56 и 67 мас. % и концентрация звеньев АА в макроцепи значительно по отношению к звеньям п-ЭГМ и акриловых составляющих, влияние результата реакции гидролиза является очевидным. В результате компенсация избыточных отрицательных зарядов полимерных сеток п-ЭГМ–АА–МАК и п-ЭГМ–АА–АК, ведущая к коллапсу гелей, происходит при несколько более высоких значениях рН.

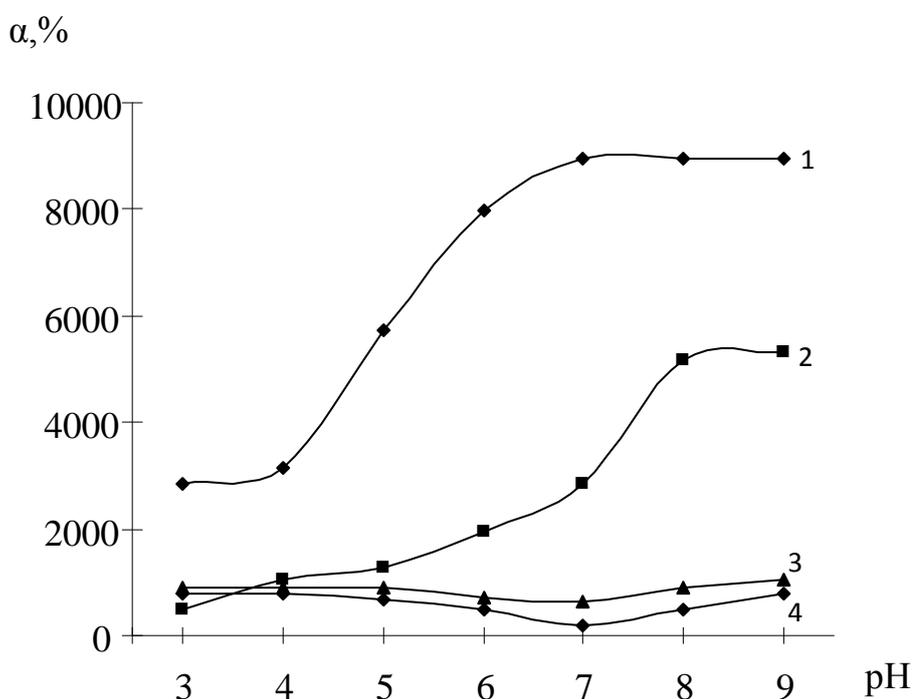


Рисунок 13 – Влияние рН среды на размер полимерных гидрогелей на основе терполимеров п-ЭГМ-АА-МАК (1 – 12.1:16.8:71.1; 2 – 12.5:32.4:55.1; 3 – 12.9:54.1:33.0; 4 – 12.9:54.1:33.0)

Из вышеописанного следует, что состав терполимеров оказывает значительное влияние на поведение гидрогелей при изменении рН среды. Согласно экспериментальным данным, можно констатировать о возможности управления рН-чувствительностью геля изменением соотношения числа положительных и отрицательных звеньев в макроцепи. В свою очередь, указанное соотношение возможно изменять повышением или снижением звеньев сомономеров в терполимерах.

Таким образом, нами установлено, что сополимеры п-ЭГМ с МАК и АК, а также терполимеры п-ЭГМ–АА–МАК и п-ЭГМ–АА–АК, находящиеся в воде, восприимчивы к изменению рН среды. Гидрогели на основе п-ЭГМ–АК

и п-ЭГМ–МАК ведут себя как полиэлектролиты, рассматриваемые гели на основе терполимеров – как полиамфолиты [151]. Управлять размерами гелей и областью рН, соответствующей экстремальному росту, а также снижению сорбционной емкости, возможно изменением природы сомономеров и их содержанием в сополимерах относительно п-ЭГМ.

3.4 Влияние моно- и бивалентных солей на гидрогели на основе со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината

Закономерности взаимодействия низкомолекулярных соединений со сшитыми полимерами является одним из ключевых вопросов, вызывающих интерес у исследователей данной области. Данный интерес объясняется актуальностью извлечения ионов металлов из промышленных и сточных вод. В связи с этим одной из перспективных и проблемных задач является исследование процессов взаимодействия ионов металлов с составляющими гелей. Огромное количество работ, как зарубежных, так и отечественных ученых посвящены данной проблеме [93]. Однако полученные результаты не дают возможности выстроить единую теорию взаимодействия низкомолекулярных соединений с гигантскими макромолекулами гелей. Вместе с тем, при использовании сильнонабухающих гидрогелей в растениеводстве, необходимо четко знать влияние на их воздействие присутствия минеральных солей в составе почвы. В связи с этим изучение влияния моно- и бивалентных солей с гидрогелями представляет несомненный практический и научный интерес.

Из литературы [95–98] известно, что присутствие соли в растворе может вызвать как набухание, так и коллапс полимерной сетки. Согласно [118], добавление низкомолекулярной соли оказывает существенное влияние на полиэлектролитные гели, приводя к экранированию эффектов, связанных с зарядностью сетки. Исходя из этого, можно сказать, что характер взаимодействия сшитого полимера с ионами моно- и поливалентных солей зависит от его химического состава.

В данном разделе рассмотрены экспериментальные данные по изучению взаимодействия низкомолекулярных солей на поведение гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ с АК и МАК [152], а также терполимеров п-ЭГМ–АА–АК и п-ЭГМ–АА–МАК [153].

На рисунке 14 и 15 приведены зависимости внешних размеров сетки от концентрации добавленного низкомолекулярного электролита – NaCl и CaCl₂– для гелей на основе п-ЭГМ с АК и МАК различного массового состава. Согласно представленным экспериментальным данным, увеличение ионной силы раствора в области от 10⁻³ до 10⁰ моль/л оказывает существенное влияние на внешние размеры рассматриваемых образцов. Из графических зависимостей видно, что при самых низких концентрациях добавленной соли размеры гелей изменяются незначительно, наблюдается плавная контракция. Далее, при определенной критической концентрации используемых низкомолекулярных солей (НМС) наблюдается резкий коллапс сеток. Дальнейшее увеличение концентрации солей не влияет на ход кривых. Исходя из характера кривых,

присущих для полиэлектролитных гелей с одноименными зарядами, можно сделать вывод, что рассматриваемые нами полимеры, следует отнести к анионным сеткам. Сжатие образцов при увеличении содержания НМС в сетке может быть обусловлено несколькими причинами: во-первых, с ростом концентрации солей, ухудшается термодинамическое качество растворителя – воды, в которой образцы находятся в максимально набухшем состоянии; во-вторых, по мере добавления низкомолекулярных субстратов в окружающем растворе, возможно, происходит подавление полиэлектролитного эффекта как результат экранирования заряженных ионов низкомолекулярными ионами.

С повышением доли звеньев п-ЭГМ в полимерах, сорбционные возможности гелей снижаются. Рост количества карбоксильных групп в рассматриваемом ряду, увеличивает чувствительность к добавкам низкомолекулярной соли, при этом и растет концентрация последней. Переход гидрогелей из набухшего состояния в максимально сжатое характеризуется дискретностью. Следует отметить, что для сополимеров содержащих звенья МАК, такое явление наблюдается при меньших концентрациях НМС.

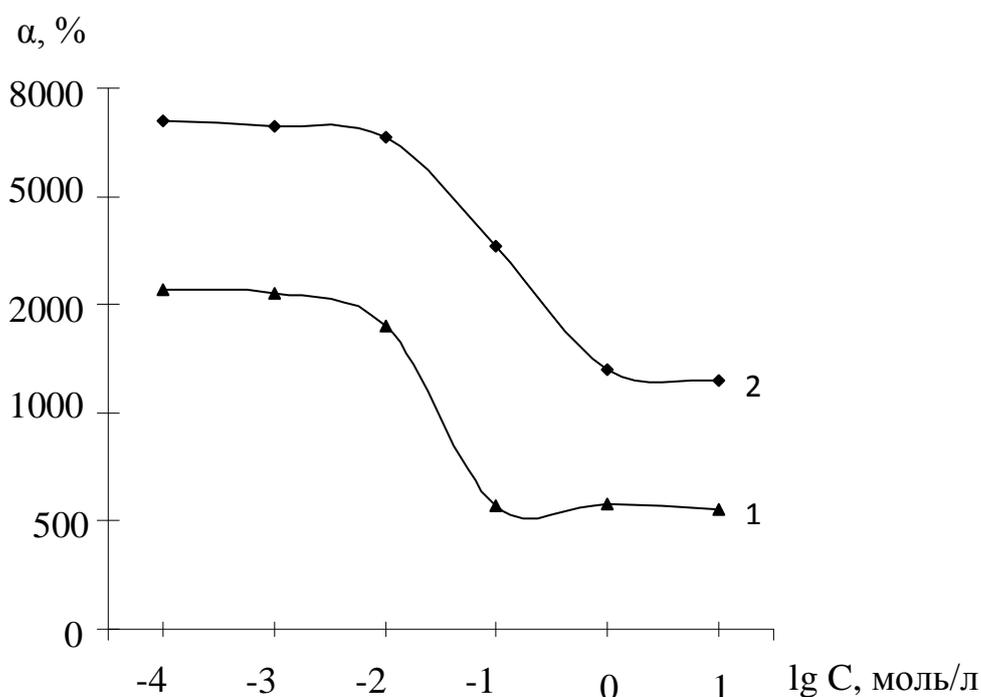


Рисунок 14 – Зависимость набухания гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ с МАК и АК от концентрации NaCl (1 – 22.8:77.2 мас.%; 2 – 18.1: 81.9 мас.% соответственно)

Из приведенных данных следует, что исследуемые образцы гидрогелей п-ЭГМ с АК и МАК ведут себя в присутствии моно- и бивалентных солей однотипно. С увеличением мольного содержания низкомолекулярных солей в системе наблюдается сжатие образцов. Однако следует отметить, что контракция гелей при добавлении CaCl_2 происходит при более низких концентрациях,

связанной с бивалентностью ионов последней, обуславливающая большее связывание числа карбоксильных групп, приводящее к образованию дополнительных сшивок в сетке.

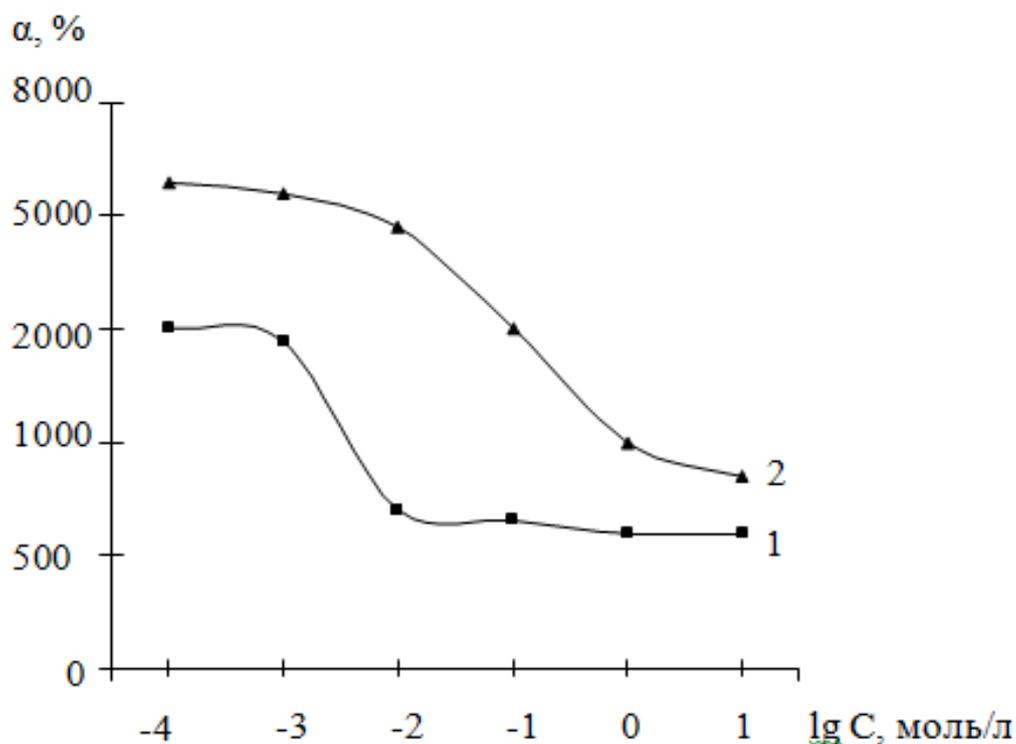


Рисунок 13 – Зависимость набухания гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ с МАК и АК (1 – 22.8:77.2 мас.%; 2 – 18.1:81.9 мас.% от концентрации CaCl₂ соответственно)

В продолжение исследований нам представилось интересным определить влияние присутствия низкомолекулярных солей на поведение рассматриваемых терполимеров. Из представленных на рисунках 16 и 17 экспериментальных данных видно, что поведение гидрогелей сополимеров п-ЭГМ–АА–МАК и п-ЭГМ–АА–АК в присутствии низкомолекулярных солей весьма неоднозначно, и не описывается одной строго определенной зависимостью. Ход кривых определяется природой сомономера, содержанием его звеньев в сополимере, валентностью добавленной низкомолекулярной соли при прочих равных условиях.

Теоретические представления, развитые в работах [118], можно рассматривать и по отношению к тройным системам. В случае сжатия образца поведение гидрогелей подчиняется полиэлектролитному режиму, при набухании – полиамфолитному.

На рисунке 16 показана зависимость набухающего поведения гидрогелей п-ЭГМ–АА–МАК от концентрации добавленной низкомолекулярной соли – хлорида натрия. Поведение сополимеров с наибольшим содержанием АА

(кривые 3,4) в присутствии низкомолекулярной соли нельзя строго отнести ни к полиэлектролитным, ни к полиамфолитным. Повышение концентрации соли до некоторого значения (порядка 10^{-3} моль/л) на размеры гидрогелей существенного влияния не оказывает [149-150]. Выше этой концентрации NaCl в растворе набухание гидрогелей п-ЭГМ-АА-МАК уменьшается до некоторого минимального значения, а затем возрастает.

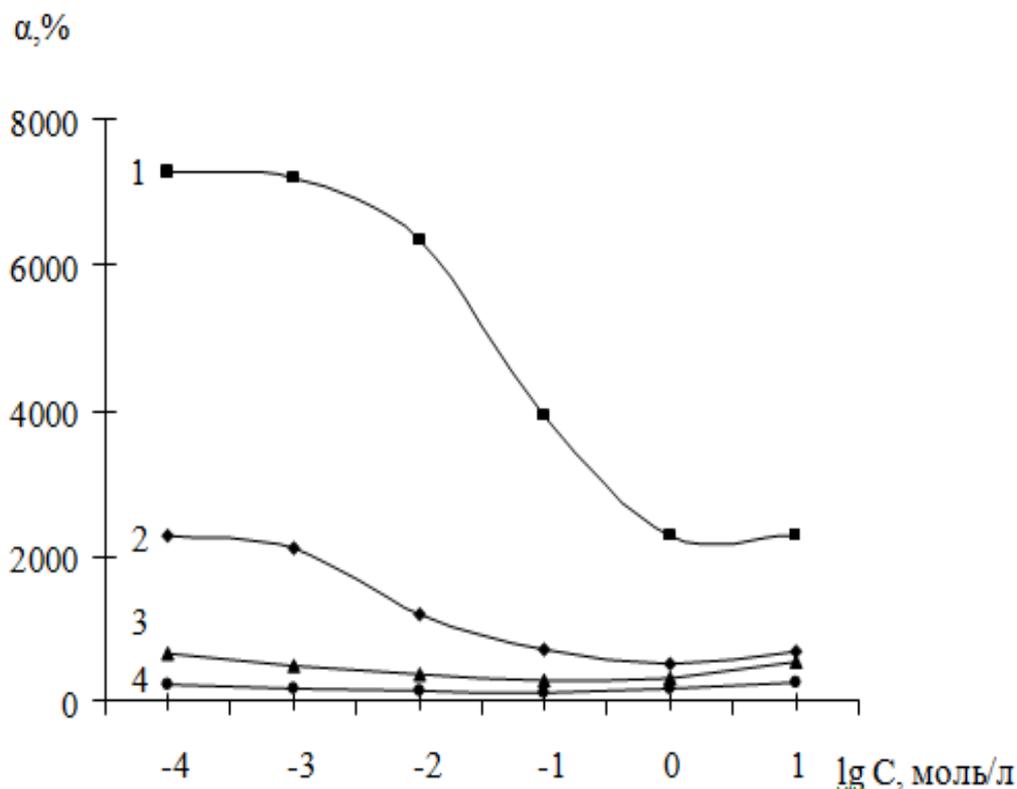


Рисунок 16 – Зависимость набухания гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ-АА-МАК от концентрации NaCl (1 – 12.1:16.8:71.1; 2 – 12.5:32.4:55.1; 3 – 12.9:54.1:33.0; 4 – 13.0:65.8:21.2)

Согласно [114], кроме полиэлектролитного и полиамфолитного режимов набухания, поведение гидрогелей может подчиняться «промежуточному» режиму. В данном случае берут во внимание перераспределение ионов соли и контрионов в пространстве внутри и вне сетки. Обнаруженные нами картины немонотонного изменения размеров полимерной сетки с повышением в растворе концентрации низкомолекулярной соли могут служить в некотором роде экспериментальным подтверждением существования такого режима. Однако следует также учитывать полифункциональность макромолекул сополимеров, способных дать несколько иное объяснение экстремальной зависимости размеров исследуемой полимерной сетки от концентрации низкомолекулярной соли.

Условно кривую зависимости α от логарифма концентрации соли можно разбить на два участка. Первый участок соответствует сжатию образца при добавлении сравнительно небольшого количества соли. Второй участок кривой

отражает некоторое увеличение размеров сетки при дальнейшем добавлении соли. Первый участок кривой зависимости размеров сетки от концентрации соли можно рассматривать как полиэлектролитный режим, а второй как – полиамфолитный. Подобное возможно в том случае, когда в макромолекулярной сетке одновременно с заряженными группами присутствует избыток одного из зарядов. Согласно теории Tanaka, в сополимерах с содержанием 56.3 и 67.1 мас.%, в макроцепи может возникнуть достаточно большое количество заряженных групп, в результате частичного гидролиза звеньев акриламида.

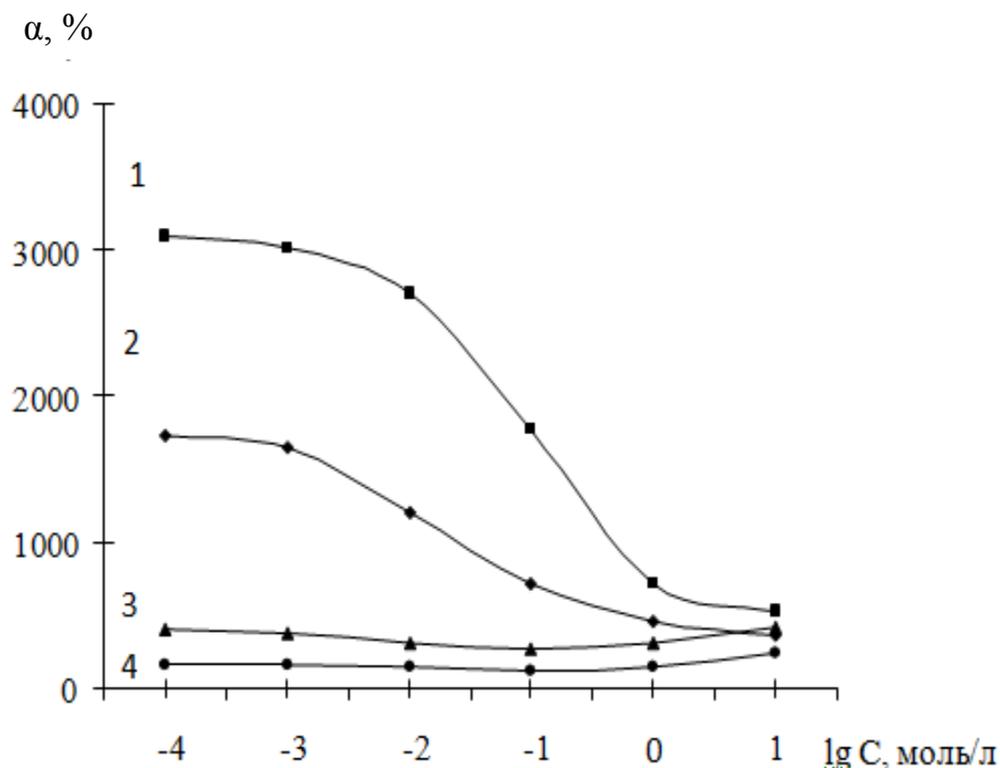


Рисунок 17 – Зависимость набухания гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ–АА–АК от концентрации NaCl (1 – 12.4:15.5:72.1; 2 – 13.8:33.4:55.1; 3 – 14.3:56.3:29.4; 4 – 14.1:67.1:18.8)

Введение в раствор некоторого количества низкомолекулярной соли приводит к контракции полимерной сетки, по-видимому, вследствие того, что одноименно заряженные участки цепи, обусловленные гидролизом акриламидных звеньев, оказываются заэкранированными, и силы отталкивания между этими участками ослабевают. После достижения полного заэкранирования большинства эффективных участков цепи, определяющее полиэлектролитное поведение геля в растворе, гель переходит в следующую фазу. Находящаяся внутри геля соль экранирует притяжение разноименно заряженных звеньев NH^{3+} , -COO^- и под действием распирающего осмотического давления противоионов происходит набухание гидрогеля.

Исходя из полученных экспериментальных данных, следует что, взаимодействие низкомолекулярных субстратов с рассматриваемыми со- и терполимерами полиэтиленгликольмалеината носит сложный характер и зависит от внешних условий.

3.5 Влияние смешанных растворителей на набухание гидрогелей на основе со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината

Влияние качества растворителя на поведение гелей подробно рассмотрены в [123–125], тем не менее, данный аспект не перестает вызывать интерес у ученых, и продолжается исследоваться экспериментально и теоретически.

Согласно Флори, наступление критических явлений в полимерной сетке типа «набухание–коллапс–набухание», или «коллапс–набухание–коллапс» может иметь место при обязательном присутствии «плохого растворителя». В таких случаях наблюдается резкое увеличение или, напротив, уменьшение удельного объема гидрогеля.

Для получения более полной картины влияния различных факторов окружающей среды на набухающую способность гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината, нами изучен эффект присутствия составов бинарных смесей растворителей на объемные характеристики рассматриваемых гелей. Поскольку изучаемые нами полимеры являются ионогенными, качество растворителя ухудшается за счет добавления к воде органического растворителя.

В качестве органического компонента нами выбраны ДМСО, ДМФА и этанол, содержание которых в смеси варьировалось от 0 до 1 объемных долей.

Как видно из экспериментальных данных (рисунок 18–23), увеличение объемных долей органических растворителей приводит к уменьшению коэффициента набухания (α ,%) гидрогелей.

Кривая зависимостей α от доли органических растворителей, демонстрируют поведение, типичное для полимерных сеток, субцепи которых заряжены. При этом следует отметить, что природа органического растворителя оказывает влияние на конформационные характеристики исследуемых со- и терполимеров. При переходе от ДМСО к ДМФА и этанолу зависимость α от объемной доли растворителя обостряется и наблюдается своего рода скачок.

Как известно, основными характеристиками растворителей являются диэлектрическая проницаемость (ϵ) и дипольный момент (μ) среды. По величине этих параметров используемые в работе растворители располагаются в следующем порядке:

ДМСО > ДМФА > этанол

ϵ	45,0	36,7	27
μ	3,96	3,80	1,69

Скачкообразный коллапс гелей при повышении доли менее полярного растворителя обусловлен подавлением в полимерной сетке диссоциации карбоксильных групп, обеспечивающих электростатическое отталкивание субцепей друг от друга. Наблюдаемый в работе коллапс сетки при добавлении малополярных растворителей осуществляется как фазовый переход первого рода. В опубликованных ранее работах ученые объясняют данное явление различием состава растворителя внутри сетки и вне ее. При небольшом содержании органического растворителя сетка увеличивает свои размеры, при этом определяющая роль отводится балансу упругих сил и распирающему давлению противоионов. Вместе с тем, состав растворителя внутри сетки практически совпадает с составом растворителя, окружающего гель. В сколлапсированном состоянии размеры пространственного каркаса определяются некулоновскими взаимодействиями, при этом составы растворителей внутри и вне геля могут значительно отличаться.

Согласно экспериментальным данным (рисунок 18–20), кривые различных составов п-ЭГМ–МАК в рассматриваемых растворителях однотипны. Однако имеются и различия.

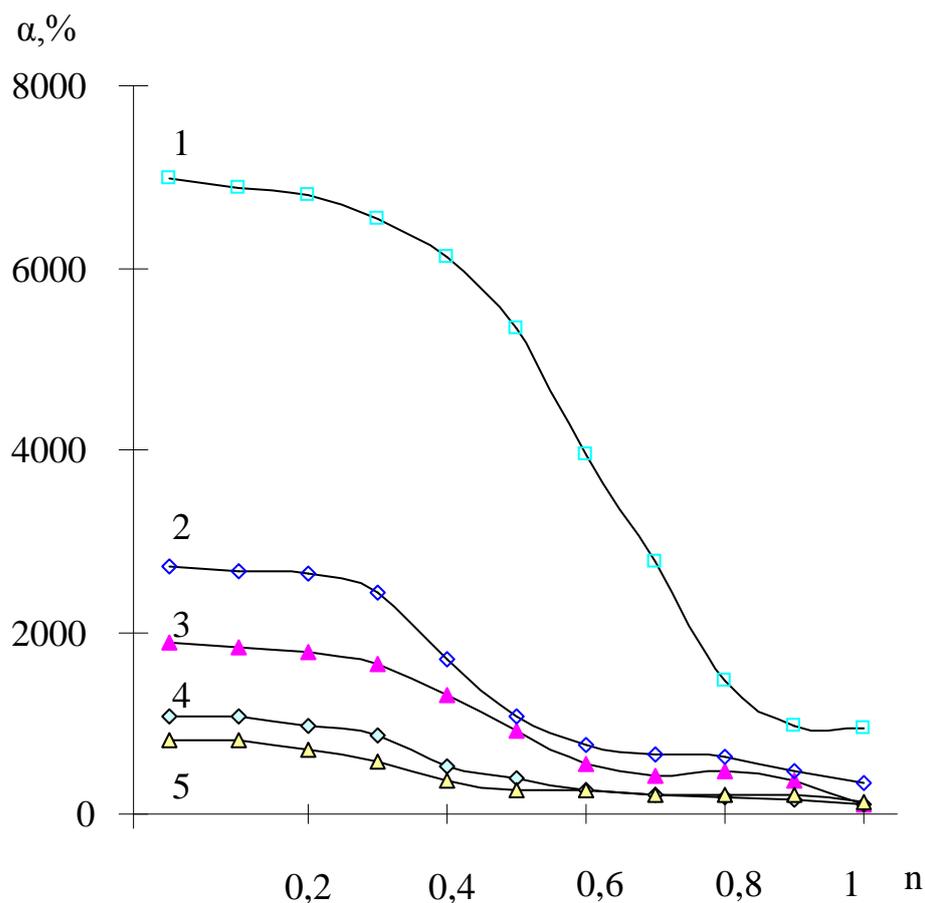


Рисунок 18 – Влияние объемной доли ДМСО (n_0) на набухание гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ–МАК (1 – 37.3:62.7; 2 – 22.8:77.2; 3 – 42.6:57.4; 4 – 51.8:48.2; 5 – 69.5:30.5 мас.%)

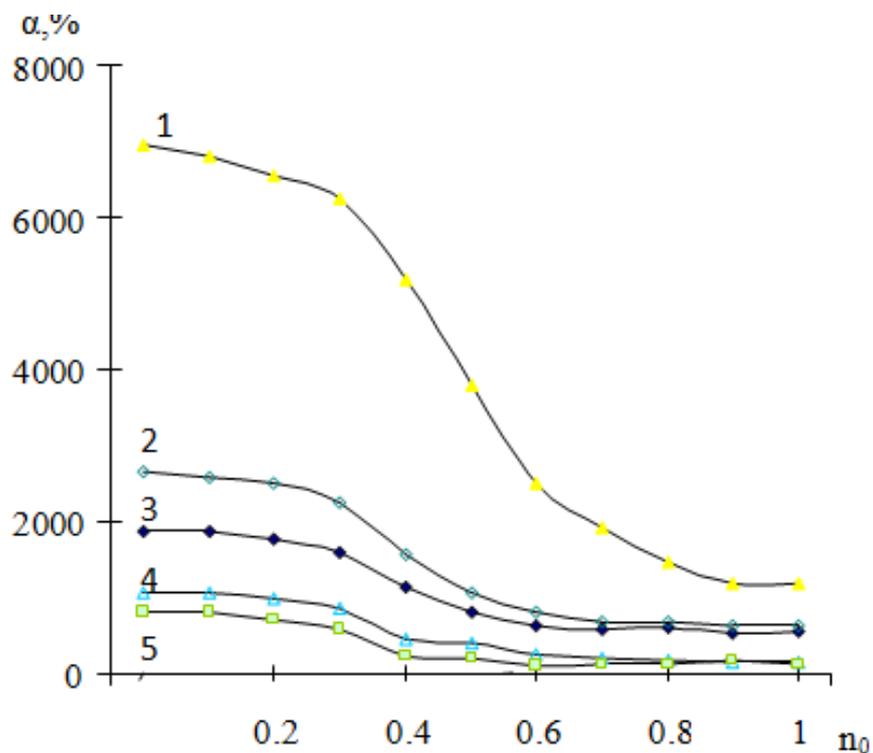


Рисунок 19 – Влияние объемной доли ДМФА (n_0) на набухание гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ–МАК (1 – 37.3:62.7; 2 – 22.8:77.2; 3 – 42.6:57.4; 4 – 51.8:48.2; 5 – 69.5:30.5 мас.%)

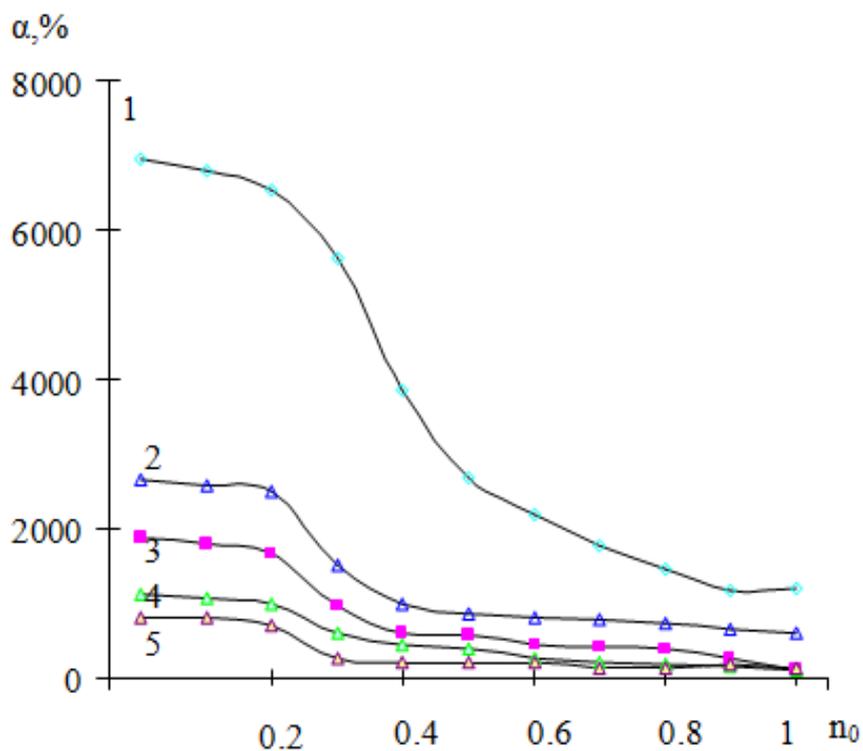


Рисунок 20 – Влияние объемной доли этанола (n_0) на набухание гидрогелей на основе сополимеров п-ЭГМ–МАК (1 – 37.3:62.7; 2 – 22.8:77.2; 3 – 42.6:57.4; 4 – 51.8:48.2; 5 – 69.5:30.5 мас.%)

Для всех исследуемых систем, как максимальной степенью набухания, так и обратного сжатия, обладает сополимер с содержанием п-ЭГМ–МАК 37.3:62.7 мас. %.

Набухшие образцы гелей при введении некоторого количества органического растворителя существенно уменьшали свой объем до определенного значения. Так, при содержании в системе ДМСО от 0.3 до 0.7 об. долей образцы подвергались монотонному сжатию. При исследовании влияния смеси этанол–вода, данное явление наблюдалось уже при содержании органической компоненты от 0.2 об. долей. Как отмечалось ранее, это может быть связано с величиной диэлектрической проницаемости и дипольным моментом среды. При достаточно большом содержании как ДМСО, ДМФА, так и этанола растворители являются плохими, то есть полимерные цепи притягиваются друг к другу и коллапсируют. Объем гелей в таком случае определяются силами притяжения звеньев и слабо зависит от наличия или отсутствия заряженных звеньев. Поэтому различие сколлапсированного и набухшего состояния геля становится все большим. Вследствие этого на кривых зависимости набухания в зависимости (рисунок 19–21) от концентрации добавленного органического составляющего появляется скачок. Из этого следует, что восприимчивость сополимеров п-ЭГМ–МАК к добавлению термодинамически плохого растворителя является высокой.

В продолжение этих исследований, представилось интересным изучение поведения в водно-органических растворителях сополимеров п-ЭГМ с АК.

Из представленных данных на рисунке 21 видно, что добавление органических растворителей оказывает антагонистическое действие на набухший в воде сополимер п-ЭГМ с АК. При этом объем гидрогелей при переходе к растворам с большим содержанием органических растворителей сокращается более чем в 4 раза. Особенно восприимчивость гидрогелей к качеству растворителя растет в интервале 0.3–0.7 об. долей. Т.е. природа растворителя оказывает существенное влияние на набухающую способность гидрогелей. В случае сополимеров полиэтиленгликольмалеината и акриловой кислоты роль ионогенных фрагментов цепей, определяющих набухание геля, отводится карбоксильным группам. При добавлении в окружающую гидрогель среду менее полярного растворителя степень диссоциации карбоксильных групп сополимера, обеспечивающих электростатическое отталкивание субцепей друг от друга, снижается. Когда содержание органического растворителя в смеси преодолевает некоторое критическое значение, наступает коллапс сетки.

При увеличении объемной доли органического растворителя (осадителя), коэффициент набухания гидрогелей п-ЭГМ–АК снижается. На ход кривых зависимости степени набухания от соотношения смеси растворителей влияет природа органического растворителя.

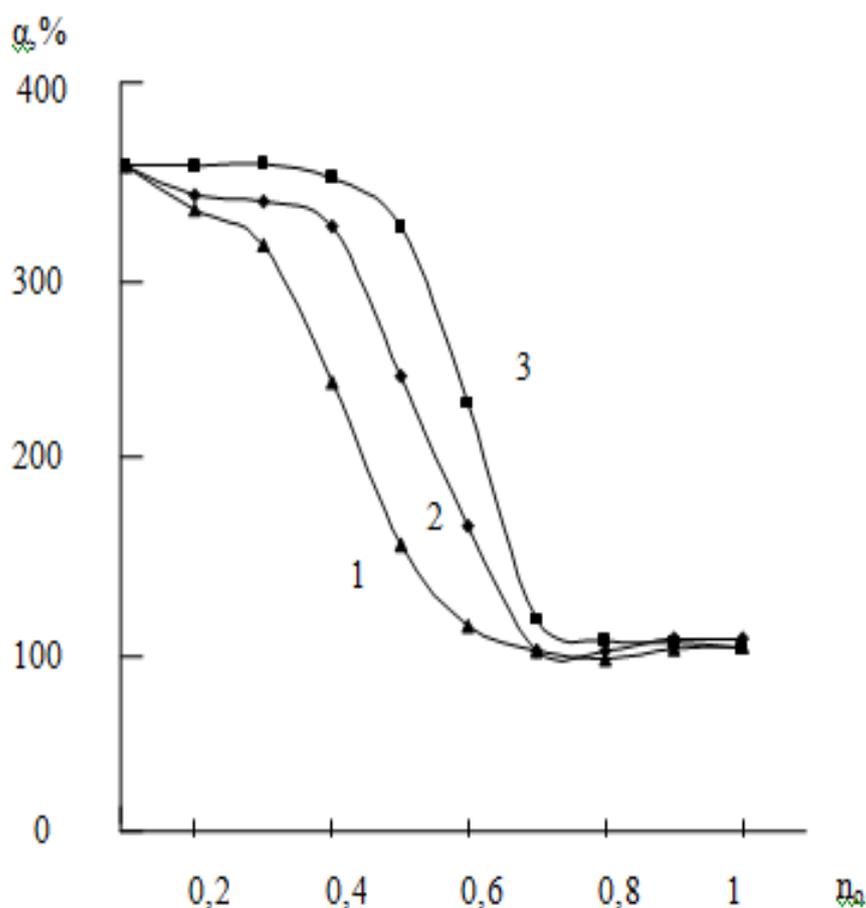


Рисунок 21 – Влияние объемной доли органического растворителя (p_0) на набухание гидрогелей на основе сополимера п-ЭГМ-АК (18.1:81.9 мас.%): вода-этанол (1), вода-ДМФА (2), вода-ДМСО (3)

При переходе от ДМСО к ДМФА и этанолу, зависимость α от p_0 обостряется и приводит к появлению скачка. Можно сделать вывод, что переход гелей от непрерывного к дискретному при замене органических растворителей изменяется в том же направлении, что и их полярность. Немаловажным фактором, вызывающим интерес, является состояние испытуемого материала до начала оказания на него внешнего воздействия. В рассмотренных выше экспериментах, испытаниям подвергались набухшие в воде образцы сополимера, которые последовательно погружали в водно-органические смеси, с заданным соотношением компонентов. В случае погружения сухого образца полимера в водно-органическую смесь, картина имела несколько отличный вид: контракция наблюдалась уже при минимальных содержаниях органического растворителя. Наблюдаемые различия в поведении набухшего и сухого гидрогелей могут быть объяснены процессами сольватации полимеров в геле. Так, при набухании полимеров часть растворителя прочно удерживается макромолекулами в виде сольватного слоя, что обеспечивает относительную стабильность гидрогелей при увеличении концентрации органического растворителя до определенного критического значения.

Из вышеуказанного следует, что сополимеры п-ЭГМ с МАК и АК при влиянии водно-органической смеси, ведут себя однотипно. В связи с этим, нам представилось интересным исследовать влияние данного параметра на набухающую способность терполимеров п-ЭГМ–АА–АК и п-ЭГМ–АА–МАК. На наш взгляд, введение звеньев основного характера АА в состав полиэлектролитных гелей может привести к абсолютно отличным картинам в сравнении с биполимерами.

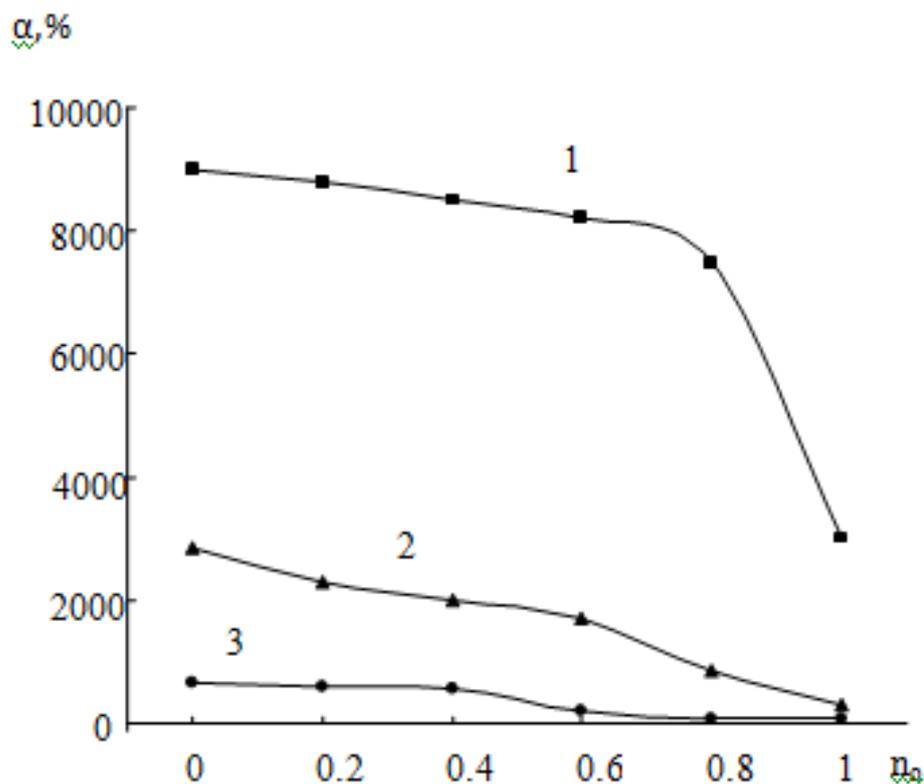


Рисунок 22 – Влияние объемной доли органического растворителя (ϕ_o) ДМСО на набухание гидрогелей на основе терполимеров п-ЭГМ–АА–МАК (1-12.1:16.8:71.1; 2 – 12.5:32.4:55.1; 3 – 12.9:54.1:33.0 мас.%)

На рисунок 22 представлены экспериментальные данные набухания и коллапса терполимеров п-ЭГМ–АА–МАК в смеси вода–ДМСО. Поведение терполимеров в этаноле, ДМФА и ДМСО имеет одинаковый характер. Все терполимеры независимо от состава лучше набухают в воде, введение в систему гидрогель–вода органического растворителя в зависимости от природы ведет к постепенной контракции геля и вблизи чистого растворителя он приобретает размеры сухого образца [154-156]. Следует отметить, что сополимеры с большим содержанием АА подвергаются коллапсу быстрее в сравнении с гидрогелями, с меньшим содержанием его звеньев. Это объясняется тем, что акриламид является таким же гидрофобным, как ДМФА и ДМСО. По уменьшению сорбционной способности гидрогеля в различных растворителях их можно расположить в следующем порядке: вода > ДМСО > ДМФА > этанол (рисунок23). Как было отмечено выше, в этом же направлении уменьшается и полярность этих растворителей. Гели наиболее

сколлапсированы в этаноле, что, по-видимому, обусловлено его низкой полярностью. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью ионизация карбоксильных групп протекает с трудом, вследствие чего полимер обретает форму «плотного клубка». Следовательно, органические растворители для исследуемых гелей можно рассматривать как осадители, а качество растворителя можно регулировать изменением его содержания в водно-органической среде.

При введении в систему набухший полимер - вода этанола, ДМФА или ДМСО до некоторых определенных соотношений, существенного изменения размеров гидрогелей не происходит. Когда содержание органического растворителя превышает это значение, то наблюдается резкое изменение относительного объема геля. Участок кривой, соответствующий набухшей фазе гидрогеля, тем шире, чем больше в сополимере звеньев МАК. По-видимому, это обусловлено тем, что карбоксильные группы в составе МАК нарушают баланс между количеством разноименно заряженных групп и обеспечивают дополнительное отталкивание.

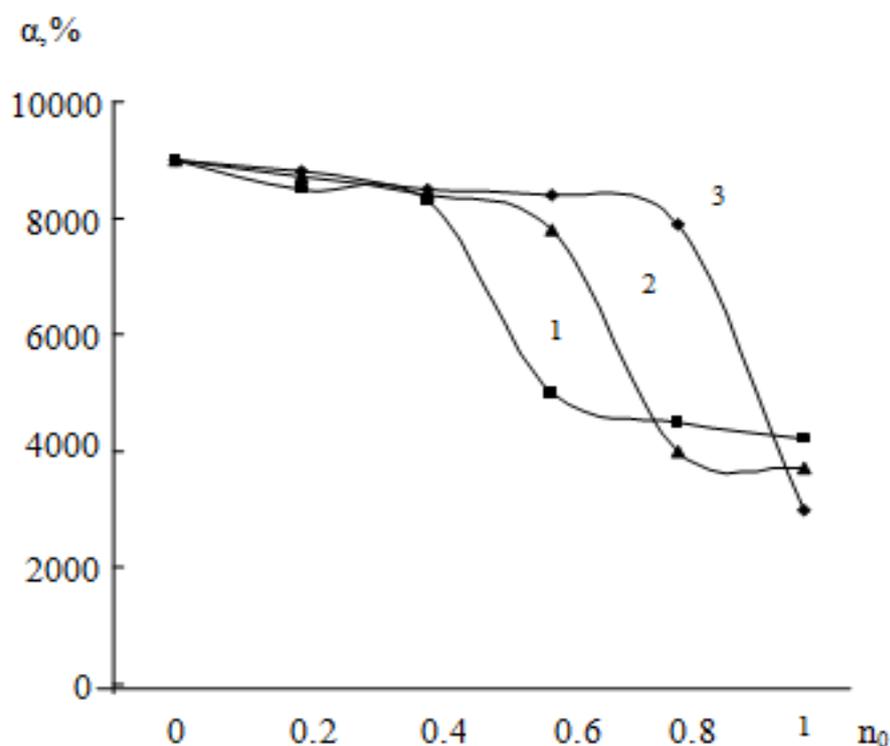


Рисунок 23 – Влияние объемной доли органического растворителя (n_0) на набухание гидрогелей на основе терполимера п-ЭГМ-АА-МАК:12.1:16.8:71.1 мас.% вода-этанол (1), вода-ДМФА (2), вода-ДМСО (3).

Коллапс геля, по всей видимости, связан с уменьшением степени диссоциации заряженных групп, и как следствие, уменьшением сил отталкивания в виду ухудшения термодинамического качества растворителя.

Таким образом, как видно из вышеприведенных экспериментальных данных, влияние смешанных растворителей на поведение гидрогелей на основе

со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината с АК, МАК и АА неоднозначно. Когда концентрация органических растворителей в окружающей среде достигает определенного значения, гидрогели на основе п-ЭГМ–АК и п-ЭГМ–МАК претерпевают скачкообразный коллапс. Исследуемые гидрогели проявляют высокую чувствительность к качеству растворителя, при этом их набухающее поведение зависит от содержания звеньев п-ЭГМ в сополимерах.

3.6 Влияние гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами на всхожесть и росткость некоторых растений

Решение проблемы низкого количества сбора урожая страной в засушливые годы требует проведения систематических исследований, направленных на повышение эффективности поливного земледелия. В последние годы все большее значение приобретают различные материалы, позволяющие разработать экспрессные методы регулирования водно-физических свойств почвы [157]. Среди многочисленных почвенных кондиционеров, используемых на практике, особый интерес представляют гидрофильные сильнонабухающие полимерные гидрогели (СПГ). Однако для создания научно-обоснованных технологий кондиционирования легких почв посредством СПГ необходим системный анализ их поведения в активной почвенной среде с выявлением как позитивных (увеличение водоудерживания, снижение непродуктивных потерь влаги на испарение и инфильтрацию), так и негативных (биодеструкция, вымывание полимеров, подавление их набухания).

Несмотря на обилие исследовательских и рекламных публикаций по применению СПГ, изучение влияния гидрогелей на основе п-ЭГМ на такие показатели, как всхожесть, энергия проростания и росткость, в науке о жизненных процессах кустарниковых и травянистых растений до сих пор не проводились. Его осуществление представляется актуальным в научном и прикладном аспектах, поскольку он позволяет получить информацию о динамике физического состояния почв под воздействием синтетических гидрофильных полимеров и разработать рекомендации использования СПГ в технологиях почвенного конструирования.

В связи с этим, нами с целью изучения влияния СПГ на всхожесть, росткость и проростание некоторых кустарниковых и травянистых растений в качестве влагоагентов предложены сополимеры на основе п-ЭГМ–МАК (СП1) и п-ЭГМ–АК (СП2). Выбор в качестве объектов исследования сополимеров п-ЭГМ–МАК и п-ЭГМ–АК обусловлен прежде всего тем, что гидрогели полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой показали себя как очень хорошие влагосорбенты, вместе с тем, изучение влияния на них рН-среды, присутствия в растворе низкомолекулярных солей и некоторых органических растворителей указало на схожесть их свойств.

На базе Каркаралинского государственного национального парка проводились испытания эффективности применения гидрогелей для повышения всхожести и проростания семян и отростков обычной сосны, а также росткости лилии и астры. Как известно, климат Центрального Казахстана

является резко-континентальным, средним по суровости летней жары и количества осадков, поэтому, полученные результаты позволяют делать прогнозы о применимости исследуемых гидрогелей в выращивании различных культур практически во всех частях Казахстана.

Опыты влияния гидрогелей на рост отростков лилии, высотой 7 см, 8 см и астры, высотой 1 см проводились с использованием различного их количества на одинаковой площади: 0,11 г/м², 0,28 г/м² и 0,57 г/м². Вместе с тем, исследовано влияние гидрогелей на семена и отростки обычной сосны высотой 5 см, 4 см, 3,7 см, 2 см. Контрольные пробы выращивались без использования гидрогелей. Почва являлась лесным чернозёмом, со средней влажностью, рН = 8-9 и средним содержанием гумуса 2.5-3.5%. Температура воздуха за весь период наблюдения была переменной при исследовании влияния присутствия гидрогелей на семена и отростки обычной сосны в диапазоне 18-25⁰С, а также отростки лилии и астры 20-30⁰С.

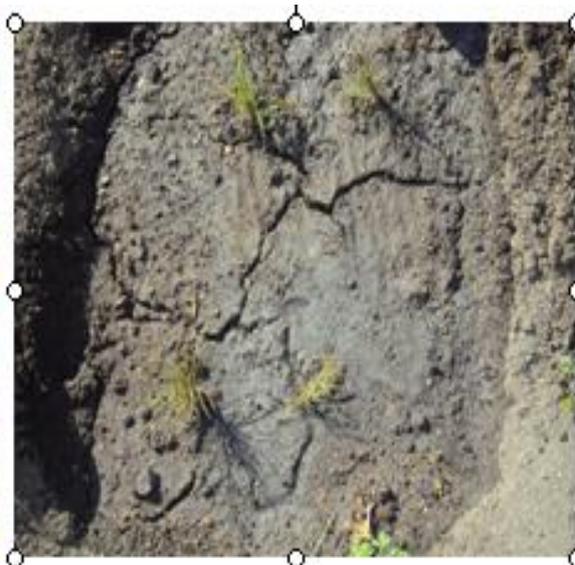
Весь собранный материал был тщательно отобран и изучен, семена сосны предварительно были обработаны раствором перманганата калия, в результате чего были отобраны пригодные для испытаний семена. Поскольку, семена обычной сосны не требуют предварительного замачивания, семена были сразу же посажены.

Раскладку семян проводили в условиях, обеспечивающих максимальную стерильность, т.е. в изоляционной камере, где отсутствует движение воздуха. Перед работой рабочее место и употребляемые предметы дезинфицировались. Во время работы металлические предметы (пинцеты, иглы) стерилизовали над пламенем спиртовки.

На **участке 1** были высажены 2 отростка обычной сосны с использованием гидрогеля и контрольные 2 отростка без использования гидрогеля (рис). На **участке 2** были посажены семена сосны также с использованием и без использования образцов гидрогелей. Саженьцы были политы единожды в момент посадки 10 л воды. Об эффективности влияния гидрогелей на всхожесть и прорастания семян судили по изменению высоты исследуемых образцов. Замер высоты отростков и всхожести проводили через каждые 7 дней в течение месяца.

В определенный день производили анализ семян на всхожесть. По каждой пробе подсчитывали общее количество проросших семян. Результаты анализа по каждой пробе суммировали и выводили средний процент всхожести. Во время проращивания семян следили за поддержанием температуры и за влажностью подстилки, не допуская её высыхания или избыточного увлажнения.

Наиболее важным в онтогенезе растений является этап, охватывающий период прорастания семян и формирования всходов. Это своего рода стартовые процессы со сложным и интенсивным метаболизмом, определяющие становление растений и темпы их дальнейшего развития.



Сравнительный анализ результатов проращивания семян в нижеуказанных вариантах (таблицы 5 и 6) показал положительное влияние гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината на рассматриваемые показатели исследуемых культур.

Таблица 5 – Влияние гидрогелей на основе п-ЭГМ–АК на всхожесть и энергию проростания семян и отростков обычной сосны (лат. *Pinus sylvestris*).

Объект исследования	Присутствие гидрогеля	Энергия проростания, %	Всхожесть, %
Семена	с использованием	70	80
	без использования	60	60
Отростки	с использованием	79	-
	без использования	68	-

По результатам исследований видно, что семена и отростки сосны, а также отростки цветов, которые подвергались воздействию гидрогеля, прорастают интенсивнее. Применение гидрогелей увеличивает энергию прорастания экспериментальных семян и отростков обычной сосны на 10%, а всхожесть на 20%. Рост отростков астры и лилии с использованием сополимеров полиэтиленгликольмалеината увеличивается на 34 и 58 мм, а при их отсутствии лишь на 28 и 33 мм. Наблюдаемый результат можно объяснить тем, что гидрогели набухая при абсорбции воды и сжимаясь при ее отдаче, разрыхляют почву, тем самым, улучшают ее естественную аэрацию.

Таблица 6 – Влияние гидрогелей на основе п-ЭГМ–МАК на росткость отростков астры и домашней лилии

Объект исследования	Присутствие гидрогеля	Высота, мм	
		Исходная	После замеров
Астра	с использованием	10	44
	без использования	10	38
Лилия	с использованием	80	138
	без использования	70	103

Таким образом, проанализировав результаты эксперимента можно сделать вывод об эффективности применения гидрогелей в жизненных процессах семян и отростков обычной сосны, а также отростков домашней лилии и астры так, как в большинстве исследуемых вариантов наблюдалась более высокая энергия прорастания и раннее появление всходов, что обычно способствует повышению урожайности.

3.7 Сорбция ионов меди со- и терполимерами полиэтиленгликольмалеината

Способность гидрогелей аккумулировать значительные количества воды определяет их использование в самых различных областях. Одним из примеров может служить использование гидрогелей в качестве рабочего вещества в очистных и горнообогатительных технологиях. В силу эффекта перераспределения концентраций низкомолекулярных ионов гидрогель может играть роль трехмерной мембраны. Это означает, что при погружении гидрогеля в водно-солевой раствор, может происходить процесс преимущественного поглощения ионов тяжелых металлов. При этом вода, окружающая гидрогель, остается чистой. Вместе с тем, стоит отметить, что применение сильнонабухающих гидрогелей в таком режиме может рассматриваться как очистная функция, так и обогатительная. Действительно, в зависимости от поставленной цели в качестве ценной компоненты может рассматриваться либо чистая вода, либо концентрируемый вне гидрогеля обогащенный примесями раствор. Ценным остается тот факт, что в отличие от стандартной ионообменной технологии, рабочее вещество в таких случаях является практически нерасходуемым материалом. Серии работ В.А. Кабанова и А.Р. Хохлова с сотрудниками были посвящены исследованиям сорбции ионов металлов различными гидрогелями. Согласно им, внутри полиэлектролитного гидрогеля резко снижается критическая концентрация мицеллообразования поверхностно-активных веществ (ПАВ). Соответственно, в некотором объеме гидрогеля концентрация таких мицелл намного выше, чем

в эквивалентном объеме чистой воды. А подобные мицеллы обладают свойством поглощать ряд экологически неприятных примесей (бензол, хлорированные углеводороды и многие др.).

Нами с целью рассмотрения возможности применения со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината в очистительных и обогатительных технологиях исследована сорбция ионов меди гидрогелями п-ЭГМ–МАК, п-ЭГМ–АА–МАК различных составов и стандартным катионитом КУ-2.

Из таблицы 7 видно, что с увеличением времени присутствия гидрогелей в исследуемых растворах CuSO_4 , количество поглощаемых ионов меди возрастает в прямой зависимости. Вместе с тем следует отметить, что максимальная сорбция ионов двухвалентного металла достигается при использовании сополимера п-ЭГМ–МАК состава 37.3:62.7 мас.% через ~23 часа. Дальнейшее время пребывания гидрогелей в растворе сульфата меди не сопровождается значительным переходом ионов металла в полимерную матрицу. Достаточно непрочная сшивка сополимера п-ЭГМ–МАК 22.8:77.2 мас.%, позволяет аккумулировать в себя лишь 35% от всей присутствующей массы ионов меди в растворе. Дальнейшее пребывание гидрогеля в растворе способствует его безграничному набуханию, т.е. растворению.

Таблица 7 - Сорбция ионов металла сополимеров на основе п-ЭГМ—МАК и п-ЭГМ–АА–АК

Время измерения, час	Масса сорбированного сополимерами $[\text{Cu}^{2+}]$, мг · 10 ⁻⁴					
	Сополимеры п-ЭГМ–МАК состава, мас.%			Терполимеры п-ЭГМ–АА–МАК состава, мас.%		КУ-2
	22.8:77.2	37.3:62.7	42.6:57.4	12.1:16.8:71.7	12.5:32.4:5.1	
3	15	12	4	11	5	10
6	21	25	10	23	10	22
9	35	37	15	30	13	36
19	-	77	40	68	38	68
23	-	82	51	75	55	77
26	-	81	52	77	56	79

В качестве весьма привлекательного сорбента ионов металлов зарекомендовал себя терполимер на основе п-ЭГМ–АА–МАК состава 12.1:16.8:71.7 мас.%. Так, уже через 9 часов после опускания гидрогеля в раствор двухвалентной меди, сополимер на 30% сорбировал ионы металла. Максимальный эффект, как и в случае бинарного сополимера, был достигнут

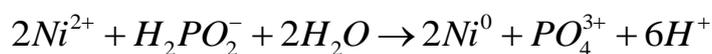
через 22–23 часа. Согласно полученным данным, очистительная способность сополимеров п-ЭГМ–МАК 42.6:57.4 мас.%, а также терполимера 12.5:32.4:5.1 мас.% несколько уступает гидрогелям п-ЭГМ–МАК состава 37.3:62.7 мас.% и п-ЭГМ–АА–МАК состава 12.1:16.8:71.7 мас.%. Данное явление мы связываем с набухающими способностями рассматриваемых образцов.

Как видно из представленных данных, сорбционная способность ионов меди сополимерами п-ЭГМ и известного катионита КУ-2, сопоставимы. Таким образом, гидрогели на основе п-ЭГМ–МАК и п-ЭГМ–АА–МАК перспективны в использовании очистительных и обогатительных технологиях.

3.8 Применение полимер-металлических комплексов на основе полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой в качестве катализаторов

Разработки зарубежных и отечественных ученых в области нанотехнологий в последние годы прочно зарекомендовали себя как материалы будущего во всех сферах жизнедеятельности человека. Вопрос получения полимерметаллических композиций, включающих малые частицы металла, вызывает особый интерес, в связи с чем, нам показалось интересным использовать синтезированный сополимер п-ЭГМ с МАК в данном направлении.

На основе сополимера п-ЭГМ с МАК были получены полимерметаллические композиции, путем восстановления Ni в полимерной матрице. Восстановление проводилось гипофосфитом калия в присутствии катализатора аммиачного раствора хлорида серебра, по следующей реакции:



Наблюдение в течении часа за реакцией восстановления металла в объеме полимера показало, что процесс протекает с меньшей скоростью, чем в растворе, о чем можно было судить по его внешнему виду. По изменению цвета полимера до темной окраски и увеличению их массы можно было судить о том, что наполнитель, т.е. частицы металла, осаждались внутри полимера.

Важным с практической точки зрения свойством данных композиций является стабилизирующее действие полимерной матрицы, предохраняющей частицы металла от агрегации и окисления в течении длительного времени, простота отделения катализатора от продуктов реакции, возможность контролирования процесса катализа, управляя набуханием полимера [28].

Процесс восстановления никеля в объеме полимерной матрицы можно представить в виде следующих последовательных стадий:

- 1-ая стадия - проникновение в полимерную матрицу ионов Ni^{2+} и $H_2PO_2^-$;
- 2-ая стадия - диффузия реагентов внутрь полимерной матрицы;
- 3-я стадия - химическая реакция между хлоридом никеля и гипофосфитом калия.

Таким образом, можно сделать вывод, что реакция восстановления соли никеля в объеме полимера протекает иначе, чем при проведении реакции в

растворе. Процесс восстановления металла внутри полимера протекает медленнее. Скорость процесса лимитируется самой медленной стадией, которой вероятнее всего является скорость диффузии реагентов внутрь сополимера на основе полиэтиленгликольмалеината, поскольку скорость протекания реакции в полимере оказывается существенно ниже скорости протекания реакции в свободном объеме.

Количество свободного никеля в составе полимер-металлического комплекса определяли с помощью атомно-адсорбционного метода на приборе АА-140. По результатам исследований определено, что в состав гидрогелей диспергировано 50.2%, 41.6%, 35.7% мелких частиц Ni (II), что свидетельствует о том, что с понижением степени набухания гидрогелей п-ЭГМ-МАК, понижается степень вхождения частиц никеля в состав полимерной матрицы (рисунок 25).

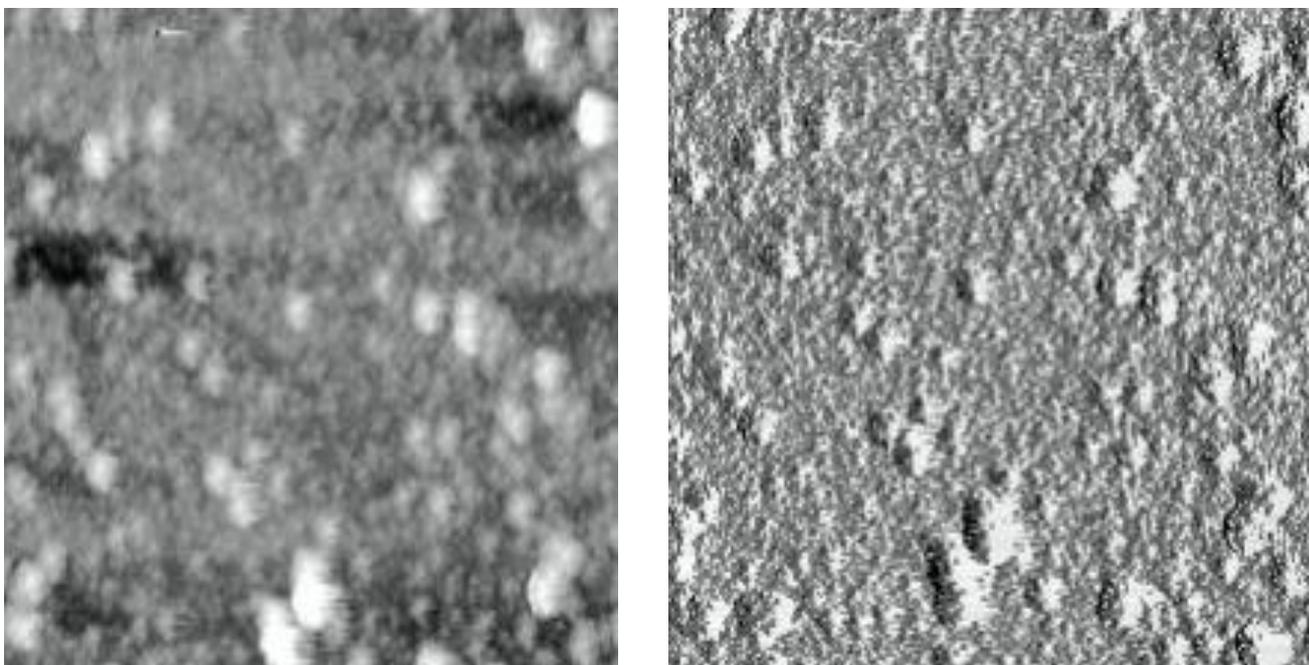


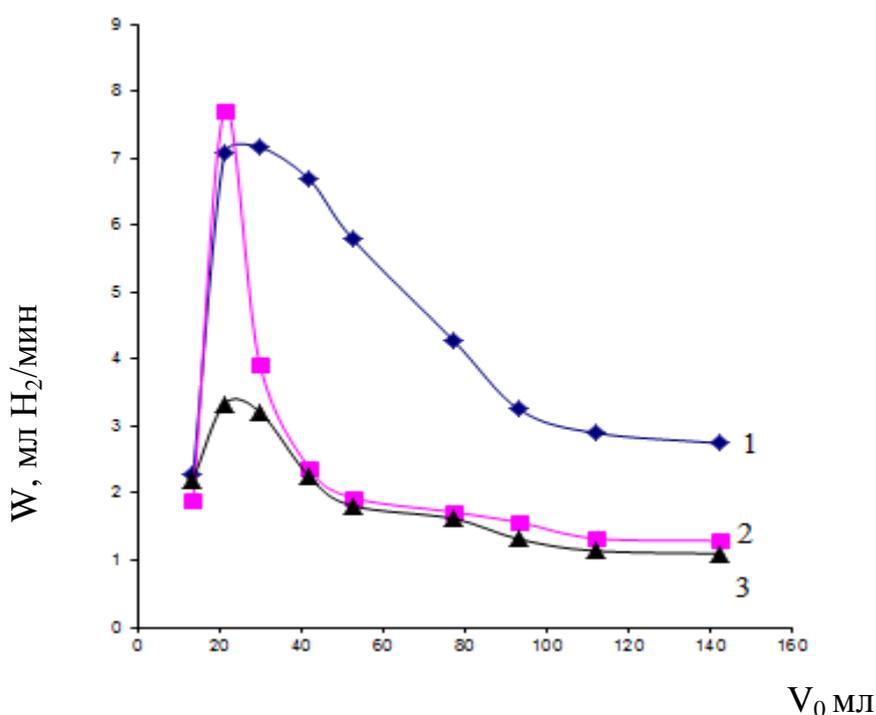
Рисунок 25 - Снимки катализатора на основе п-ЭГМ-МАК 22.8: 77.2 мас.% на электронном микроскопе Axioscop 40 Pol

Далее представлялось интересным изучение каталитической активности полученных катализаторов на основе гидрогелей полиэтиленгликольмалеината и его сравнение с активностью известных скелетных катализаторов, для чего нами было проведено электрокаталитическое восстановление пиридина. Поскольку изучаемые гидрогели являются чувствительными к изменению температуры, гидрирование пиридина в присутствии нанокатализаторов проводили при различных температурных режимах. Процесс проводили без катализатора, с использованием полимер-металлического комплекса на основе п-ЭГМ-МАК, а также скелетного катализатора. Эксперименты проводились при

силе тока 2 А, с использованием 0.05 г катализатора при температуре 25⁰С, 30⁰С, 35⁰С, 40⁰С.

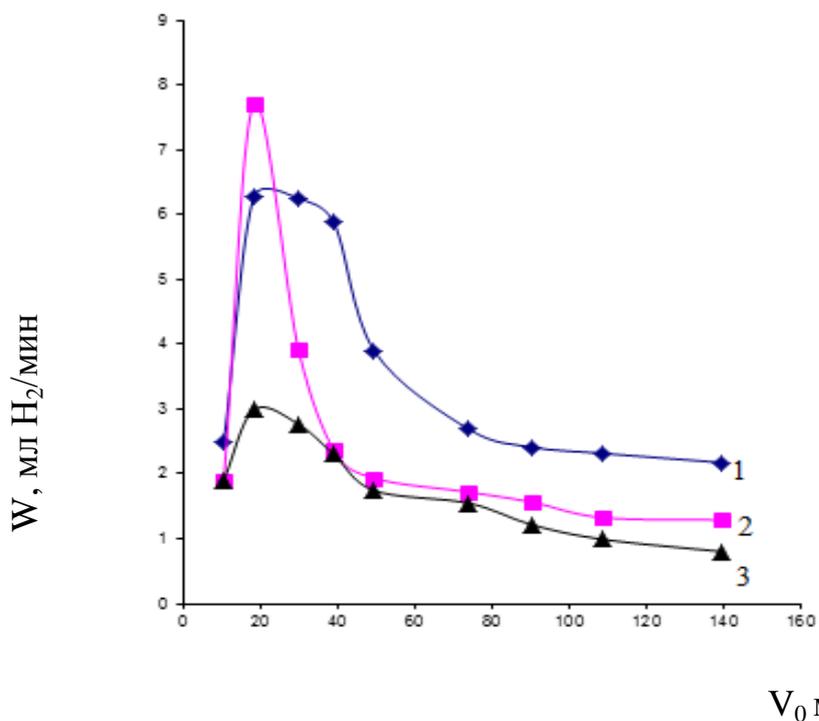
В приложении Д1-Д3 показаны результаты электрокаталитического гидрирования пиридина в присутствии полимер-металлических комплексов, различного состава. Полученные данные свидетельствуют о увеличении скорости гидрирования пиридина с ростом температуры. Это объясняется тем, что при набухании происходит увеличение макромолекулярной сетки, вследствие чего происходит соприкосновение элементарного никеля с пиридином. Так, максимальную скорость гидрирования пиридина наблюдали при использовании полимер-металлического комплекса на основе гидрогеля с содержанием п-ЭГМ-МАК 18.1:81.9 мас.% .

Из рисунков видно, что процесс каталитического гидрирования пиридина в присутствии ПМК на основе п-ЭГМ-МАК высокоэффективно протекает при 40⁰С, следовательно полимерная матрица при данной температуре хорошо набухает, что способствует соприкосновению частиц никеля с пиридином.



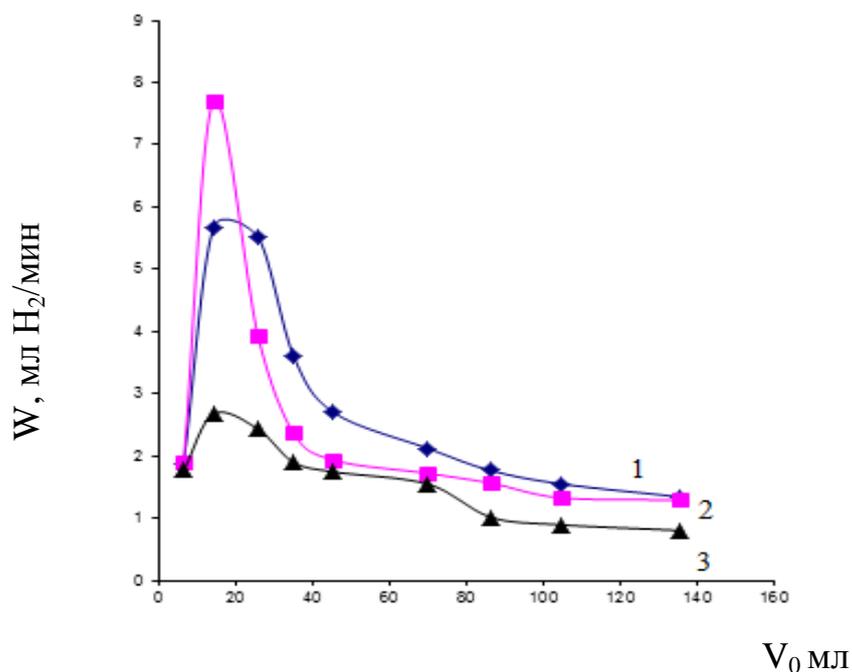
1 – полимер-металлический комплекс; 2 – скелетный никель; 3 – без катализатора

Рисунок 26 - Зависимость скорости поглощения водорода от его объема (18.1: 81.9 мас.%, I=2А, T=40⁰С, V_{пиридин} = 1 мл, перемешивание 400 об/мин)



1 – полимер-металлический комплекс; 2 – скелетный никель; 3 – без катализатора

Рисунок 27 - Зависимость скорости поглощения водорода от его объема (29.2: 70.8 мас.%, $I=2A$, $T=40^{\circ}C$, $V_{\text{пиридин}} = 1$ мл, перемешивание 400 об/мин)



1 – полимер-металлический комплекс; 2 – скелетный никель; 3 – без катализатора

Рисунок 28 - Зависимость скорости поглощения водорода от его объема (39.1:60.9 мас.%, $I=2A$, $T=40^{\circ}C$, $V_{\text{пиридин}} = 1$ мл, перемешивание 400 об/мин)

Из приведенных рисунков видно, что кривая получения пиперидина из пиридина состоит из трех участков, в первой части наблюдается интенсивное поглощение молекул водорода, соответственно, основная часть пиперидина синтезируется именно на данном этапе, во второй части наблюдается спад скорости гидрирования пиридина, что обусловлено израсходованием части пиридина на предыдущей стадии. В третьей части скорость гидрирования остается практически неизменной, что обуславливает конец реакции.

Согласно полученным данным, на первоначальном этапе скорость реакции гидрирования и объем поглощенного водорода в присутствии ПМК на основе п-ЭГМ-МАК и скелетного никеля сопоставимы, с прохождением времени скорость синтеза пиперидина в присутствии исследуемого катализатора начинает возрастать.

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные катализаторы на основе гидрогелей п-ЭГМ с МАК обладают новыми интересными свойствами, требующими дальнейшего тщательного исследования с целью разработки эффективных нанокристаллических катализаторов для самых разных каталитических процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые радикальной сополимеризацией получены новые ионогенные гидрогели на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами и терполимеров с акриловой и метакриловой кислотами с акриламидом. Показано, что параметрами и свойствами сеток можно управлять, изменяя состав сополимера, природу и суммарную концентрацию сомономеров.

2. Установлен рН-индуцируемый коллапс гидрогелей сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами при повышении кислотности среды, что объясняется подавлением в кислой среде диссоциации карбоксильных групп, обеспечивающих электростатическое отталкивание субцепей.

3. Показано антагонистическое действие низкомолекулярных солей на набухание сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами. Контракция гидрогелей наблюдается при меньшей концентрации бивалентной соли по сравнению с моновалентной, что обуславливается, прежде всего тем, что ионы кальция связывают большее число карбоксильных групп, чем ионы натрия, в результате чего количество противоионов внутри сетки уменьшается. Также поливалентные ионы в большей степени притягиваются к контрионам, нежели моновалентные.

4. Установлено, что на набухание полимера существенное влияние оказывает природа растворителя. Добавление к набухшим в воде сополимерам полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами органических растворителей (ДМСО, ДМФА, этанол) приводит к коллапсу геля. Подавляющее действие органических растворителей на набухание полиэлектролитных гидрогелей объясняется уменьшением полярности среды. Показано, что испытываемые гидрогели устойчивы к колебаниям температуры в интервале 20-50⁰С.

5. Сопolíмеры полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой и терполимеры с акриламидом и метакриловой кислотой исследованы в качестве сорбентов ионов меди. Установлено, что сорбционная способность ионов меди со- и терполимерами ПЭГМ и известного катионита КУ-2, сопоставимы. Таким образом, гидрогели на основе ПЭГМ-МАК и ПЭГМ-АА-МАК перспективны в использовании очистительных и обогатительных технологиях.

6. Исследовано влияние сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами на всхожесть, энергию прорастания и росткость некоторых травянистых и кустарниковых растений. Показана эффективность применения гидрогелей на жизненные процессы семян, т.к. в большинстве исследуемых вариантов наблюдалась более высокая энергия прорастания и раннее появление всходов, что в свою очередь способствует повышению урожайности.

7. Получена и исследована каталитическая активность полимер-металлических комплексов на основе п-ЭГМ-МАК в реакциях гидрирования

пиридина. Полученные данные свидетельствуют о большой перспективе применения исследуемых гидрогелей в качестве катализаторов различных реакций.

Оценка полноты решения поставленных задач. Поставленные на начальном этапе работы цель и задачи, исходя из проведенных экспериментальных исследований, решены полностью. Так, изучение влияния различных факторов на поведение исследуемых объектов показали их восприимчивость к вариациям окружающей среды. Повышенная сорбция ионов меди сополимеров полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой и терполимеров с акриламидом и метакриловой кислотой может быть применена на практике для очистки сточных вод от ионов металлов, что позволит расширить область применения предлагаемого сорбента, способного работать в агрессивных средах, а также возможность многократного его использования. Полученные в работе результаты исследований сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами на некоторые параметры кустарниковых и травянистых растений, после соответствующих доработок, могут быть рекомендованы для разработки новых, обоснованных технологий кондиционирования легких почв, посредством сильнонабухающих полимерных гидрогелей.

Технико-экономический и научный уровень в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Предложенный в качестве суперсорбентов в работе с растениями, от высадки рассады до посадки деревьев, полимеры полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами обеспечивает следующие преимущества в сравнении с контрольными пробами без использования гидрогелей :

- снижение частоты орошений на 50% за счет увеличения влагоудерживающей емкости почв;
- увеличение скорости созревания, вследствие доступности корневой системе воды и питательных веществ.
- увеличение всхожести; энергии прорастания, а также росткости.
- снижение потери воды и питательных веществ из-за вымывания.
- снижение испарения воды из почв.
- улучшение физических свойств плотных почв; увеличение аэрации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Loch K. P. Ненасыщенные полиэфирные смолы // *Ungesattigte Polyesterharra (UR) – Kunststoffe*. - 1995. – Vol.85, № 10.- P.1622-1630.
- 2 Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэфирные: строение и свойства/пер. с англ.; Л. Н. Седова - М.:Химия,1968. – 253с.
- 3 Lorenzo A. V. //*Ann. Chem. Phys.* – 1863. - Vol. 67, № 3. – P. 293.
- 4 Kraut K. //*Ann. Chem.* – 1869. - Vol.42, №1.– P. 150.
- 5 Vorlander D. //*Ann. Chem.* 1894. – Vol. 61, №3.- P. 167.
- 6 Blaise E. E., Marcilly L. //*Bull. Soc. Chim. France*. -1904. – Vol. 31, № 3. - P.308.
- 7 Staudinger H. // *Chem. Ber.* – 1920. – Vol. 53. - P. 1073.
- 8 Staudinger H. //*Helv. Chim. Acta.* - 1922. - №5. – P.785.
- 9 Meyer K. H., Mark H.//*Chem. Ber.*- 1928. - № 61. - P. 593.
- 10 Carothers W. H.//*J. Am. Chem. Soc.* - 1929. - № 51. - P.2548.
- 11 Carothers W. H.//*J. Am. Chem. Soc.* - 1929. - №51. – P. 2560.
- 12 Bradley T. F. // *Ind. Eng. Chem.* – 1937. - № 29. – P. 440.
- 13 Bradley T. F. // *Ind. Eng. Chem.* - 1937. - № 29. – P. 579.
- 14 Bradley T. F., Kropa E. J., Johnston W. B. //*Ind. Eng. Chem.* – 1937. - № 29. – P.1270.
- 15 Flory P. J. //*J. Am. Chem. Soc.* - 1936. - № 58. – P. 1877.
- 16 Jacobson H., Stockmayer W. H. //*J. Chem. Phys.* – 1950. - № 18. –P. 1600
- 17 Flory P. J. //*J. Am. Chem. Soc.* - 1939. - № 61. – P. 3334.
- 18 Gordon M.,Grieveson B. M., McMillan I. D. //*J.Polymer Sci.* - 1955. - №18. –P.497.
- 19 Berr C.E. //*J.Polymer Sci.* - 1955. -№ 15. – P.,591.
- 20 Batzer H. //*Makromol. Chem.* - 1950. - № 5. – P. 5.
- 21 Batzer H., Wiloth F. //*Makromol. Chem.* - 1952. - № 8. P. 41
- 22 Batzer H. //*Makromol. Chem.* - 1952. - № 8. – P. 111.
- 23 Flory P.J. //*J. Am. Chem. Soc.* - 1941. - № 63. - P. 3083 – 3096.
- 24 Stockmayer W. H. //*J. Chem. Phys.* – 1943. - №. 11. – P. 45.
- 25 Kuhn W., Kuhn H. //*Helv. Chem. Acta.* - 1947. - № 30. - P. 1233.
- 26 Simpson W., Holt T., Zetic R. J. //*J. Polymer Sci.*- 1953. - № 10. – P. 489.
- 27 Minnema L., Staverman A. J. //*J. Polymers Sci.* – 1958. - № 29. – P.281.
- 28 Hamann K., Funke W., Gilch H. //*Angew. Chem.* - 1959. - №. 71. – P. 596.
- 29 Alfrey T., Bendick M. //*J. Polymers Sci.* – 1953. - №. 11. – P.6.
- 30 Krassig H. //*Makromol. Chem.* - 1952. - № 8. – P. 208.
- 31 Funke W., Knodler S., Feinauer R. //*Makromol. Chem.* – 1961. - № 49. – P. 52.
- 32 Пат. 2049094 РФ.Способ получения тройных сополимеров /Кронман А. Г., Грошев Г. Л., Колесников В. Я., Лешина Л. В., Аранович Л. А.; опубл. 27.11.95, Бюл.№ 33.
- 33 Przygocki Wladyslaw. Теория химического гелеобразования в полимерных системах. *Teoria chemicznego zelowania w ukladach polimerowych //Polim.-tworz. wielkoszasteczk.* – 1994. – 39, №1. – С.1-6.

34 Batog A.E., Trachuk B., Aldoshin V. A. Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием нетрадиционных видов сырья. Otrzymywanie nienasyconych zywic poliestrowych z wukozystaniem nietradycyjnych rodzajow surowcow // Polim.-tworz. wielkoczasteczk. – 1995. – Vol.40, №11-12. – P. 624-629.

35 Piotrowska Zofia, Kielkiewicz Jędrzej. Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием ангидридов циклических неароматических дикарбоновых кислот. Otrzymywanie nienasyconych zywic poliestrowych z zastosowaniem bezwodnikow cyklicznych nieromatycznych kwasow dikarboksylowych // Polim.-tworz. wielkoczasteczk. – 1995. – Vol.40, №11-12. – P. 669-671.

36 Siva P., Varma I. K., Patel D. M., Sinha T. J. M. Влияние структуры на свойства виниловых смол. Effect of structure on properties of vinyl ester resins // Bull. Mater. Sci. – 1994. – Vol.17, №6. – P. 1095-1101.

37 Jin Manrong, Zhang Guiying, Wu Changfa, Liu Peiyi, Hou Wei.; Гели N-алкилакриламида и их температурная чувствительность // Gaofenzi хuebao = Acta polym. sin. – 1995, №3.- С. 321-326.

38 Будкин В.А., Нуруллина Е. В., Самуилов Я. Д., Ликумович А. Г., Соловьева Н. Б. Синтез и свойства ненасыщенных полиэфирных смол на основе фумаровой кислоты и ангидрида норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты //Ж. прик. химии.-1996. –Т.69, № 4. – С. 662-665.

39 Онищенко А. С. Диеновый синтез. М.: Химия, 1963. - С.39.

40 Самуилов Я. Д., Будкин В. А., Згадзай О. Э. и др. // Высокомолекуляр. соединения. - 1995. - Т. 37, № 5. - С.781-786.

41 Rault J., Le Huy H. M. Набухание в воде блок-сополимеры полиамида-простого полиэфира. I. Свойства. Polyamide-polyether block copolymers swollen by water. I. Properties //J. Macromol. Sci. B. – 1996.- Vol.35, №1. – P. 89-114.

42 Ratna D., Patri M., Chakraborty B. C., Madhavan C., Deb P. C. Изучение смеси эпоксидная смола-полисульфон. Studies on epoxy-polysulfone blend// Bull. Mater. Sci.-1995.-Vol.18, №8. – P. 1013-1019.

43 Анисимов Ю. Н., Вонсович Н. А., Грехова О. Б. Привитая сополимеризация винилацетата с ненасыщенной олигоэфирной смолой и характеристики отвержденных композиций // Ж. прик. химии.- 1996.- Т.69, № 2. – С. 312-316.

44 Анисимов Ю. Н., Грехова О. Б. // Ж.прик.химии. - 1994.- Т.67, № 12. – С. 2033-2037.

45 Иванчев С. С. Радикальная сополимеризация. - Л.: Химия, 1985. –280 с.

46 Половников С. П. // Пласт. массы. - 1991. №10. - С. 3-8.

47 Анисимов Ю. Н., Грехова О. Б. // Ж. прик. химии. - 1994.- Т. 67, № 12. – С. 1167-1171.

48 Копырина С. Е. Исследование структуры и свойств бинарных систем отверждающихся терморезактивных смол: автореф. ... канд. техн. наук. Гос.акад. тонк. хим. технол., М., 2002. - 21 с.

- 49 Пат. 6153712 США. Термопластичный сополимер и процесс его получения. Thermoplastic copolymer and process for the production thereof / Yamaguchi Minoru, Koso Osomu, etc.; опубл. 28.11.00.
- 50 Пат. 2531275 США. / Ellis C. опубл. 1941
- 51 Alfrey T., Bohrer J. J., Mark H. Copolymerization. New York: Interscience Publ.1952.
- 52 Price C. C., Gilbert R. D. //J. Polymer Sci. – 1952. - № 6. – P. 577.
- 53 Young L. J. //J. Polymer Sci. - 1961. - № 54 - P. 411.
- 54 Альперин В.И., Аврасин Я.Д., Телешов В.А. Справочник по пластическим массам. Изд.2-е / Под ред.В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. - М.: Химия, 1975, С.442-512.
- 55 Студенцов В.Н., Черемухина И.В., Левкин А.Н. Композиционный материал на основе ненасыщенной полиэфирной смолы //Информационный листок. – 2003.- №5.
- 56 Студенцов В.Н., Черемухина И.В., Левкин А.Н. //Пластические массы. - 2002. - №8. - С.33-35.
- 57 Бениг Г., Ненасыщенные полиэфиры, строение и свойства. //Вестник техн. и экономич. информ. – 1961.- №11. - С. 51.
- 58 Седов Л. Н., Авдеева Г. М., Зильберман Е. Г., Пугачевская Н. Ф., Савичева О. И. Модифицирование химической структуры полималеинатов и полифумаратов для регулирования свойств сополимеров на их основе // Вестник техн. и экономич. информ. – 1970.- №2. - P. 16.
- 59 Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфиры.- М.:Химия,1977. – 232 с.
- 60 Wheelock C. E. // Ind. Eng. Chem. - 1957. - № 49. – P. 1929.
- 61 Helmreich R. F. // Mod. Plast. – 1958. - №35. – P.168.
- 62 Пат. 2598663 США . / Kropa E. L.; опубл. 1952.
- 63 Пат. 2598664 США. / Kropa E. L.; опубл. 1952.
- 64 Пат. 2526223 США. /Talet P. A.; опубл.1955.
- 65 Slone M. C. //SPE J. - 1960. - №16. –P. 1123.
- 66 Starkweather H. W., Adicofft A., Eirich F. R. //Ind Eng. Chem. – 1955. - № 47. – P.302.
- 67 Elliot P. M., //Mod. Plast. -1952. - №29.-P.113.
- 68 FMC Corp./ Monomer Brochure, Techn. Release.- 1961. - № 34.
- 69 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. - Алматы: Научно-издательский центр Ғылым, 2002.- 220 с.
- 70 Сулейменов Н.Э., Козлов В.А., Бимендина Л.А., Бектуров Е.А. Самоорганизация органических и неорганических полимеров в воде.- Алматы:Дайк-Пресс, 1999.- 216 с.
- 71 Роговина Л.З., Васильев В.Г., Браудо Е.Е. К определению понятия «полимерный гель» // Высокомолекулярные соединения. - 2008. - Т. 50, №7. - С. 1397-1406.
- 72 Студенцов В.Н., Черемухина И.В., Левкин А.Н. //Пластические массы. - 2002. - №8. - С.33-35.

- 73 Plavsky M., Bouchal K., Plestil J. Фазовый перевод в набухающих гелях. Влияние заряженного сшивающего агента и гидрофобных взаимодействий на разрушение гидрогелей полиакриламида. Phase transition in swollen gels. Effect of charged crosslinkers and hydrophobic interactions on the collapse of polyacryamide hydrogels // High – Swelling Gels: 36 th Microsymp. During 5 1st Prague Meet. Macromol. Programme Booklet, Prague, 1995. Juli 10-14, - P. 36.
- 74 Роговина Л. З., Васильев В. Г. Характерные свойства физических гелей, образованных гидрофобно модифицированными полимерами //Тезисы докл. 2-ой Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале 21 века». - Черногоровка, 2000. – 97с.
- 75 Katchalsky A., Michaeli I. //J. Polym. Sci. - 1955. - Vol. 15, № 1. - P. 69-85.
- 76 Michaeli I., Katchalsky A. //J. Polym. Sci. - 1957. - Vol. 23, № 3. - P. 683-696.
- 77 Budtova T. V., Belnikovich N. G, Suleimenov I. E., Frenkel S. Ya. //Polymer. - 1993. - Vol. 34, № 24. - P. 5154-5156.
- 78 Будтова Т. В., Сулейменов И. Э, Бичуцкий Д. А., Френкель С. Я. //Высокомолекулярные соединения. - 1995. – Т.37(А), № 6. - С. 1019-1023.
- 79 Khoklov A. R., Philippova O. E. Solvents and Self-Organization of Polymers. //NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences / Ed. by Webber S. E., Munk P., Tuzar Z. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ. - 1996. Vol. 327. - P. 197.
- 80 Хохлов А. Р., Дормидонтова Е. Е. //Успехи физ. наук. - 1997. - Т. 167, № 2. - С. 113.
- 81 Dusek K., Patterson D. //J. Polym. Sci. A-2. – 1968. - Vol. 6, № 7. - P. 1209.
- 82 Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. //Биофизика. - 1965. - Т. 10. - С. 3.
- 83 De Gennes P. G. //Phys. Lett. A. - 1972. - Vol. 38, № 5. - P. 339.
- 84 Lifshitz I. M., Grosberg A. Yu., Khoklov A. R. //Rev. Modern Phys. - 1978. - V. 50. - P. 683.
- 85 Dusek K., Prins W. //Adv. Polym. Sci. - 1969. - Vol. 6, № 1. - P. 1.
- 86 Khoklov A. R. //Polymer. - 1980. - Vol. 21. - № 4. - P. 376.
- 87 Tanaka T. //Phys. Rev. Lett. - 1978. - Vol. 40, № 12. - P. 820.
- 88 Tanaka T., Fillmore D., Sun S.-T., Nishio I., Swislow G., Shah A. //Phys. Rev. Lett. - 1980. - V. 45, № 20. - P. 1636.
- 89 Plavsky M., Hrouz J., Stejskal J., Bouchal K. //Macromolecules. - 1984. - Vol. 17, № 12. - P. 2868.
- 90 Francois J., Sarazin D., Schwarz T., Weill G. //Polymer 1979. - Vol. 20, № 8. - P. 969.
- 91 Hirokawa Y., Tanaka T., Sato E. //Macromolecules. - 1985. - Vol. 18, № 12. - P. 2782.
- 92 Wada N., Yagi Y., Inomata H., Saito S. //Polym. Sci., Polym. Chem. – 1993. – Vol. 31, № 10. - P. 2647.
- 93 Katayama S., Ohata A. //Macromolecules. - 1985. - Vol. 18, № 12. -P. 2782.
- 94 Siegel R. A., Firestone B. A. //Macromolecules. - 1988. - Vol. 21, № 11. -P. 3254.

- 95 Kudo S., Kosaka N., Konno M., Saito S. //Polymer. -1992. -Vol. 33, № 23. - P. 5040.
- 96 Siegel R. A. //Adv.Polym. Sci. - 1993. - V. 6. - № 109. - P. 223.
- 97 Shibayama M., Ikkai F., Inamoto S., Nomura S., Nan C. //Chem. Phys. - 1996. - Vol. 105, № 10. - P. 4358.
- 98 Amiya T., Hirokawa Y., Hirose Y., Li Y., Tanaka T. //J. Chem. Phys. - 1987. - Vol. 86, № 4. - P. 2375.
- 99 Ilavsky M.,Hrouz J., Ulbrich K. //Polym. Sci., Polym. Bull. – 1982.- Vol. 7, № 2/3. - P. 107.
- 100 Hirokawa Y., Tanaka T. //Chem. Phys. - 1984. - Vol. 81, №12. - P. 6379.
- 101 Hirotsu S. //J. Chem. Phys. - 1988. - Vol. 88, № 1. - P. 427.
- 102 Suzuki A., Tanaka T. //Nature. - 1990. - Vol. 346, № 6282.
- 103 Otake K., Inomata H., Konno M., Saito S. //Macromolecules. - 1990. - Vol. 23, № 1. - P. 283.
- 104 Hirasa O., Ito S., Yamauchi A., Fujishige S., Ichijo H. //Polymer Gels. Fundamentals and Biomedical Applications / Ed. by Derossi D., Kajiwaru K., Osada Y., Yamauchi A. - New York: Plenum Press, 1991. - P. 247.
- 105 Saito S., Konno M., Inomata H. //Adv. Polym. Sci. - 1993. - Vol. 109. - P. 207.
- 106 Irie M. //Adv. Polym. Sci. - 1993. - Vol. 110. - P. 49.
- 107 Hirotsu S. //Adv. Polym. Sci. - 1993. - Vol. 110. - P. 1.
- 108 Mukae K., Sakurai M., Sawamura S., Makino K., Kim S. W., Ueda I., Suirahama K. //Phys. Chem. - 1993. - Vol. 97, №3 - P. 737.
- 109 Ishidao T., Hashimoto Y., Iwai Y., Arai Y. //Colloid Polym. Sci. - 1994. - Vol. 272, № 10. - P. 1313.
- 110 Ichijo H., Kishi R., Hirasa O., Takiguchi Y. //Polym.Gels and Networks. - 1994. - Vol. 2, № 3/4. - P. 315.
- 111 Kawasaki H., Nakamura T., Miyamoto K., Tokita M., Komai T. //J. Chem. Phys. - 1988. - Vol. 103. - P. 6241.
- 112 Moererke R., Meeussen F., Koningsveld R., Berghmans H., Mondelaers W., Schacht E., Dusek K., Solc K. //Macromolecules. - 1998. - V. 31, № 7. -P. 2223.
- 113 Tsuchida E., Abe K. //Adv. Polym. Sci. - 1982. - Vol. 45. - P. 1.
- 114 Katime I., Velade J. L., Novoa., De Apodaca E. Diaz, Puig J., Mendizabal E. Кинетика набухания гидрогелей сополимеров полиакриламида и полимоно-*n*-алкилитаконоватов. Swelling kinetics of poly(acrylamide) / poly(mono-*n*-alky itaconates) hudrogels //Polim. Int. – 1996. – Vol.40, №4.-С. 281-286.
- 115 Шкляр Т.Ф., Сафронов А.П., Ключин И.С., Поллак Д., Бляхман Ф.А. Связь между мераническими и электрическими свойствами синтетического гидрогеля, выбранного в качестве экспериментальной модели цитоклета //Биофизика. - 2008. - Т. 53, № 6. - С. 1000-1007.
- 116 Бодрова А.С., Потёмкин И.И. Влияние размера противоионов на набухание и коллапс полиэлектролитного геля //Высокомолекулярные соединения. - 2007. - Т. 49, № 6. - С. 1089-1097.

- 117 Bajpai A. K., Shrivastava M. Динамика набухания трёхкомпонентных полиакриламидных гелей. *Dinamic swelling behavior of polyacrylamide based three component hydrogels* // *J. Macromol. Sci. A.* - 2000. – Vol.37, №9. - С.1069-1088.
- 118 Кожунова Е.Ю., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р. Влияние ионогенных групп на коллапс термочувствительных гелей // *Высокомолекулярные соединения.* - 2011. - Т. 53, № 12. - С. 2050.
- 119 Cvetrovic Nebojsa, Nesic Miroslava, Njegovan Desanka. Набухание сшитой полиакриловой кислоты. *Swelling of crosslinked polyacrylic acid* // *J. Serb. Chem. Soc.*-1996.-61, № 8.- С. 637-643.
- 120 Budtova T., Suleimenov I., Frenkel S. Гидрогели в качестве полиэлектролитов, действующие как трехмерные мембраны. *Polyelectrolyte hydrogels acting as three dimensional membranes* // *Тезисы докл. 36-го микросимпозиума.*- Прага, 1995.- С. 22.
- 121 Wang Changhua, Cao Weixiao. Термочувствительные гидрогели сополимеров N-изопропилакриламида и анионных мономеров. *Thermosensitive hydrogels from copolymers of N-isopropylacrylamide and anionic monomers* // *Polim.Int. {Brit. Polim. J.}*.-1996.-Vol.41, № 4, - С. 449-451.
- 122 Лаврентьева Е.К., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р., Волков В.В., Дембо К.А.; Влияние природы полимера на структуру и свойства гелевых композитов с включенными частицами бентонита // *Коллоидный журнал.* - 2008. - Т. 70, № 5. - С. 650-655.
- 123 Kataoka Kazunori, Kooy Hiroyuki, Tsuruta Teiji. Новые чувствительные к рН гидрогели из сегментированной полиаминмочевины, имеющей в основной цепи чередующиеся последовательности полярных и неполярных звеньев. *Novel pH-sensitive hydrogels of segmented poly(amine ureas) having a repetitive array of polar and apolar units in the main chain* // *Macromolecules.*-1995.-Vol.28, № 9 .- P. 3336-3341.
- 124 Дубровский С. А., Ракова Г. В., Лагутина М. А., Казанский К. С. Гидрогели, состоящие из полиэтиленоксидных и заряженных полиметакрилатных цепей // *Тезисы докл. 2-й Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале 21 века».* – Черногоровка, 2000. – С.2-3.
- 125 Ельяшевич Г.К., Бельникевич Н.Г., Веснеболоцкая С.А. Процессы набухания/сжатия гидрогелей полиакрилата натрия в средах с различными значениями рН // *Высокомолекулярные соединения.* - 2009. - Т. 51, № 5. - С. 809-812.
- 126 Лопатин В.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г. Набухание полиакриламидных гелей медицинского назначения // *Высокомолекулярные соединения.* - 2005. - Т. 47, № 7. - С. 1187-1195.
- 127 Вшивков С. А., Русинова Е. В. Сольватация полимеров в гелях // *Высокомолекулярные соединения.* - 2001. - 43, № 5. С. 906-910.
- 128 Uchida Makoto, Kurosawa Miyuki, Osada Yoshihito. Процесс набухания и переход порядок-беспорядок в гидрогеле, содержащем гидрофобные ионизирующие группы. *Swelling process and order – disorder transition of*

hydrogel containing hydrophobic ionizable groups // *Macromolecules*.-1995.-28, № 28, № 13.-С. 4583-4586.

129 Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // *Высокомолекулярные соединения*. - 2009. - Т. 51, № 7. - С. 1075-1095

130 Sitnikova N. L., Philippova O. E., Vasil'ev V. G., Mamaeva I. I. Сжатие и механические свойства слабо заряженных гелей в плохом растворителе. Contraction and mechanical properties of weakly charged gels in poor solvent // *Europhys. Conf. Gels*, - Balatonszerlak, 1995. - P. 90.

131 Синани В. А., Ужинова Л. Д., Ноа О. В., Коробова Н. О., Платэ Н. А.; Термочувствительные гидрогелевые системы // Тезисы докл. Междунар. конф. «Фундам. пробл. науки о полимерах» (к 90-летию акад. Е.А. Каргина). - Москва, 1997. -68 с.

132 Arndt Karl-Friedrich, Kuckling Dirk, Richter Andreas. Применение чувствительных гидрогелей в контроле потока жидкостей. Application of sensitive hydrogels in flow control // *5th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies* . - Tokyo, 2000. - С.496-505.

133 Барановский В.Ю., Ясина Л.Л., Мотякин М.В., Алиев И.И., Шенков С., Димитров М., Ламбов Н., Вассерман А.М. Молекулярная подвижность в гидрогелях на основе полиакриловой кислоты и макродиизоцианатов // *Высокомолекулярные соединения*. - 2006. - Т. 48, № 12. - С. 2178-2185.

134 Samchenko Yu. M., Rudyak S. S., Kokosha N. V., Pertsov N. V. Гидрогелевые лекарственные системы пролонгированного действия. Hydrogel medicinal systems of prolonged action // *Europhys. Conf. Macromol. Phys.-Balatonszeplak*, 1995. -С.1.

135 Павлюченко В.Н., Иванчев С.С., Примаченко О.Н., Хайкин С.Я., Даниличев В.Ф., Прошина В.С., Трунов В.А., Лебедев В.Т., Кульвелис Ю.В. Полимерные гидрогели для иммобилизации лекарственных веществ, обладающие эффектом памяти // *Высокомолекулярные соединения*. - 2011. - Т. 53, № 4.- С. 560-573.

136 Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Покатилов Ф.А., Смирнов В.И. Синтез сетчатого поли-5-винилтетразола и свойства гидрогелей на его основе. // *Высокомолекулярные соединения*. - 2011. - Т. 53, № 12. - С. 2188.

137 Кудайбергенов С.Е., Дуйсебаев Б.О. Сорбция и десорбция ионов переходных металлов амфотерными гидрогелями // *Сорбционные и хроматографические процессы*. - 2006. - Т. 6, № 6. - С. 944-949.

138 Григорьев Т.Е., Ким Хунг Нгуен, Скрыбина И.В., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р. Формирование комплексов Fe^{2+} фенантролин в объеме гидрогеля. // *Высокомолекулярные соединения*. - 2008. - Т. 50, № 1. - С. 83-90.

139 Саввин С.Б., Михайлова А.В., Ефимов Н.Н., Минин В.В.; Сорбция комплексов меди (II) гидрогелем // *Химическая технология*. – 2011, № 3. - С. 171-176.

140 Kalynowsky H.O., Berger S., Braun S. Carbon-13 NMR Spectroscopy. New York: Wiley, 1988.

- 141 Раскулова Т.В., Комарова В.А., Каницкая Л.В., Тарасова О.А., Михалева А.И., Халиуллин А.К. //Высокомолек. соедин. Б. - 2002. - Т. 44, № 3. - С. 496
- 142 Раскулова Т.В., Шаинян Б.А. //Журн. общ. химии.- 2003. - № 7. - С. 647
- 143 Торопцева А.В., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.- М: Химия, 1972.- 416 с.
- 144 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Справ. изд./ Под ред. А.А.Потехина и А.И.Ефимова.- 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991.- 432 с.
- 145 Васильев В.П. Аналитическая химия, Ч.2. – М.:Высшая школа, 1989. – 384с.
- 146 Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Буркеева Г.К. и др. Синтез и исследование сополимеров ненасыщенной полиэфирной смолы с виниловыми мономерами // Известия Высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2012. – Вып.7. Т.55. – С. 60–64.
- 147 Магзумова А.К., Буркеев М.Ж., Ковалева А.К. и др. Синтез и исследование терполимеров полиэтиленгликольмалеината с некоторыми ионогенными сомономерами //Материалы Всероссийской научно-методической конференции. – Т.3. – Санкт-Петербург, 2012. - С.28–29.
- 148 Магзумова А.К., Буркеев М.Ж. и др. Исследование влияния рН среды на набухание гидрогелей на основе ненасыщенной полиэфирной смолы // Химический журнал Казахстана, -2011.-№1.-С.139-145.
- 149 Магзумова А.К., Буркеев М.Ж. и др. Влияние рН-среды и ионной силы раствора на сополимеры полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами //Материалы Всероссийской научно-методической конференции. – Т.3. – Санкт-Петербург, 2012. - С.26–28.
- 150 Ван-Херк. А., Буркеев М.Ж., Магзумова А.К. и др. Влияние рН среды на набухание терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой и акриламидом // Вестник КарГУ, серия химия. - 2011. - 3(63). - С. 23-26.
- 151 Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Магзумова А.К. и др. Влияние рН-среды на набухание сополимеров акриловой кислоты и акриламида с ненасыщенной полиэфирной смолой //Тезисы докл. II Международной научно-практической конференции. – Прага, 2011.- С.49-50.
- 152 Буркеева Г.К., Магзумова А.К., Буркеев М.Ж. и др. Влияние низкомолекулярных солей на набухание гидрогелей на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и виниловых мономеров // Вестник КарГУ, серия химия. - 2011. № 2(62). - С. 68-71.
- 153 Ван-Херк. А., Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., и др. Ион-чувствительные терполимеры на основе ненасыщенной полиэфирной смолы // Вестник КарГУ, серия химия. - 2011. - № 3(63). - С. 26-30.
- 154 Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Магзумова А.К. и др. Влияние органических растворителей на набухаемость тройных сополимеров

ненасыщенной полиэфирной смолы с акриламидом и акриловой кислотой //Химический журнал Казахстана.-2011.-№3.-С.141-145.

155 Магзумова А.К., Буркеев М.Ж., Ковалева А.К., Хамитова Т.О. Влияние внешних факторов на сополимеры на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой и метакриловой кислотами //Материалы II Межд. Российско-Казахстанской конф. по химии и хим. техн. - Караганда, 2012. – С.413-414.

156 Буркеев М.Ж. Магзумова А.К., Тажбаев Е.М. и др. Влияние внешних факторов на набухание гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с некоторыми виниловыми мономерами //Ж.прикл.химии. – 2013. – Т.86, №1. – С.68-73.

157 Казанский К.С., Ракова Г.В., Ениколопов Н.С. Сильнонабухающие полимерные гидрогели – новые влагоудерживающие почвенные добавки //Вестник сельскохозяйственной науки. – 1988. - №4. – С. 125-132

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Spectrum Method Report

13.04.2012 15:06:05

Data Set: File_120413_150345 - RawData

Measurement Properties

Wavelength Range (nm.): 400.00 to 650.00
Scan Speed: Fast
Sampling Interval: 0.2
Auto Sampling Interval: Enabled
Scan Mode: Single

Instrument Properties

Instrument Type: UV-1800 Series
Measuring Mode: Absorbance
Slit Width: 1.0 nm
Light Source Change Wavelength: 360.0 nm
S/R Exchange: Normal

Attachment Properties

Attachment: None

Sample Preparation Properties

Weight:
Volume:
Dilution:
Path Length:
Additional Information:

Software Information

Software Name: UVProbe
Version: 2.33
Mode: Normal Mode

Data Information

Data is: Original
Analyst: ПЗМ в хлороформе
Date/Time: 13.04.2012 15:04:39
Comments:

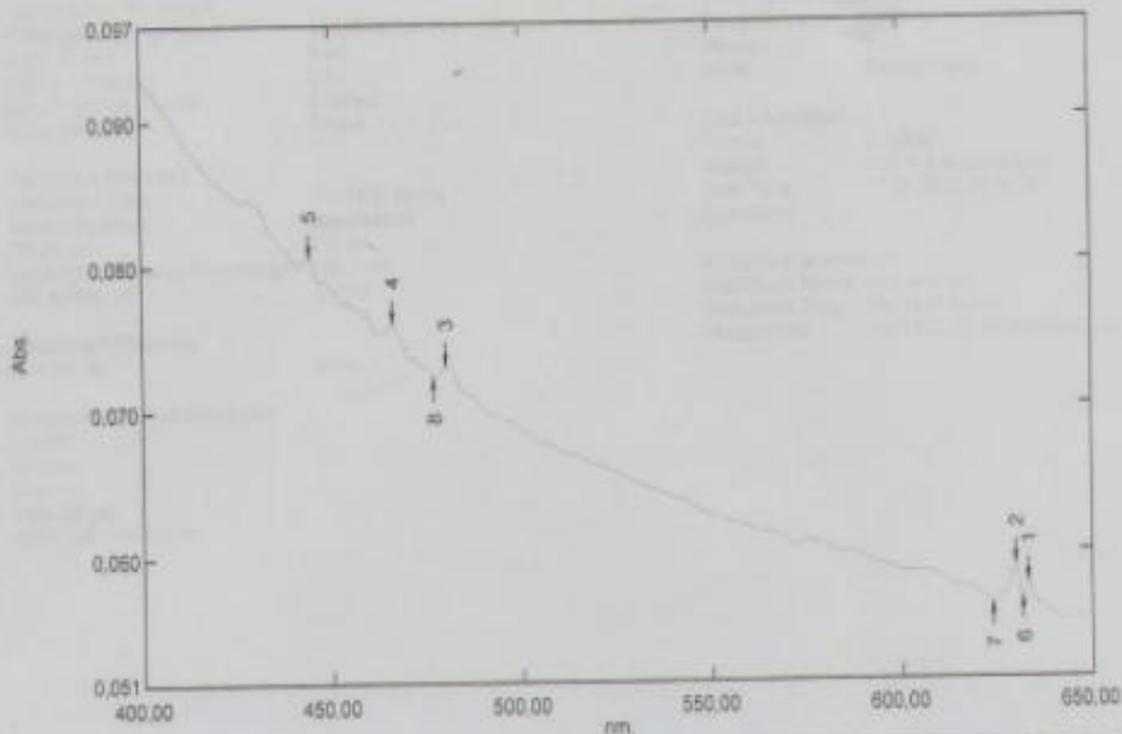
Instrument Information

Instrument Name: Instrument 1
Instrument Type: UV-1800 Series
Model (S/N): UV-1800 (A11454602000CD)

Spectrum Peak Pick Report

13.04.2012 15:05:05

Data Set: File_120413_150345 - RawData



Measurement Properties
 Wavelength Range (nm.): 400.00 to 650.00
 Scan Speed: Fast
 Sampling Interval: 0.2
 Auto Sampling Interval: Enabled
 Scan Mode: Single

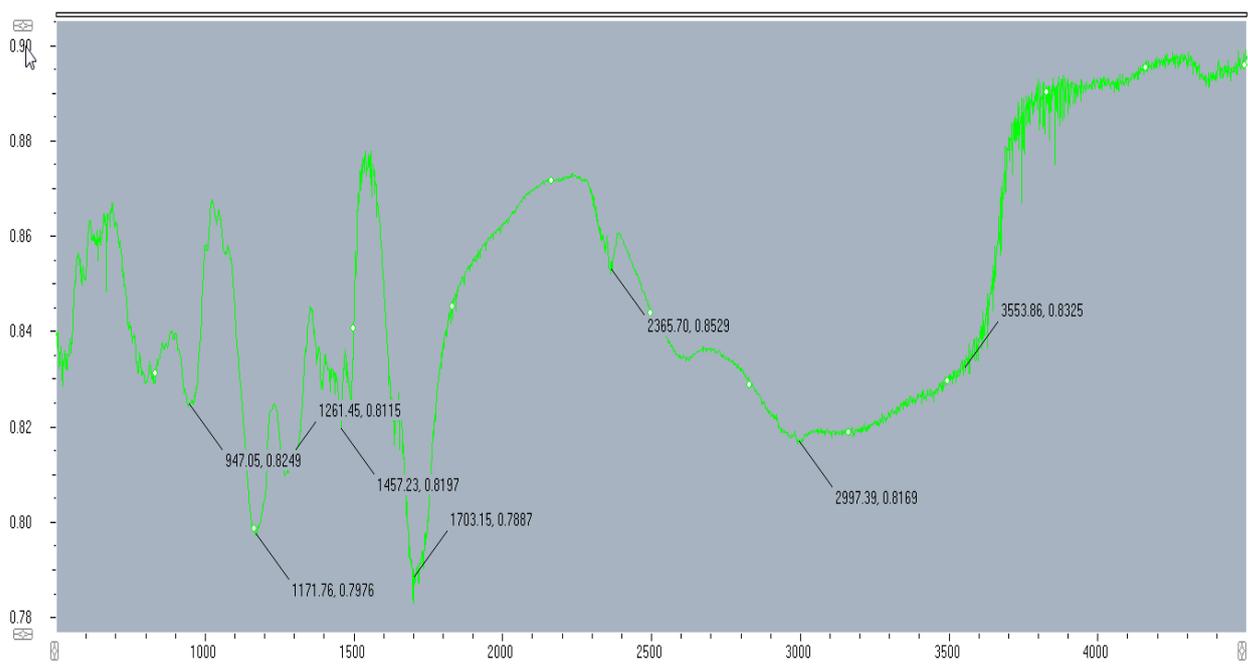
Instrument Properties
 Instrument Type: UV-1800 Series
 Measuring Mode: Absorbance
 Slit Width: 1.0 nm
 Light Source Change Wavelength: 360.0 nm
 S/R Exchange: Normal

Attachment Properties
 Attachment: None

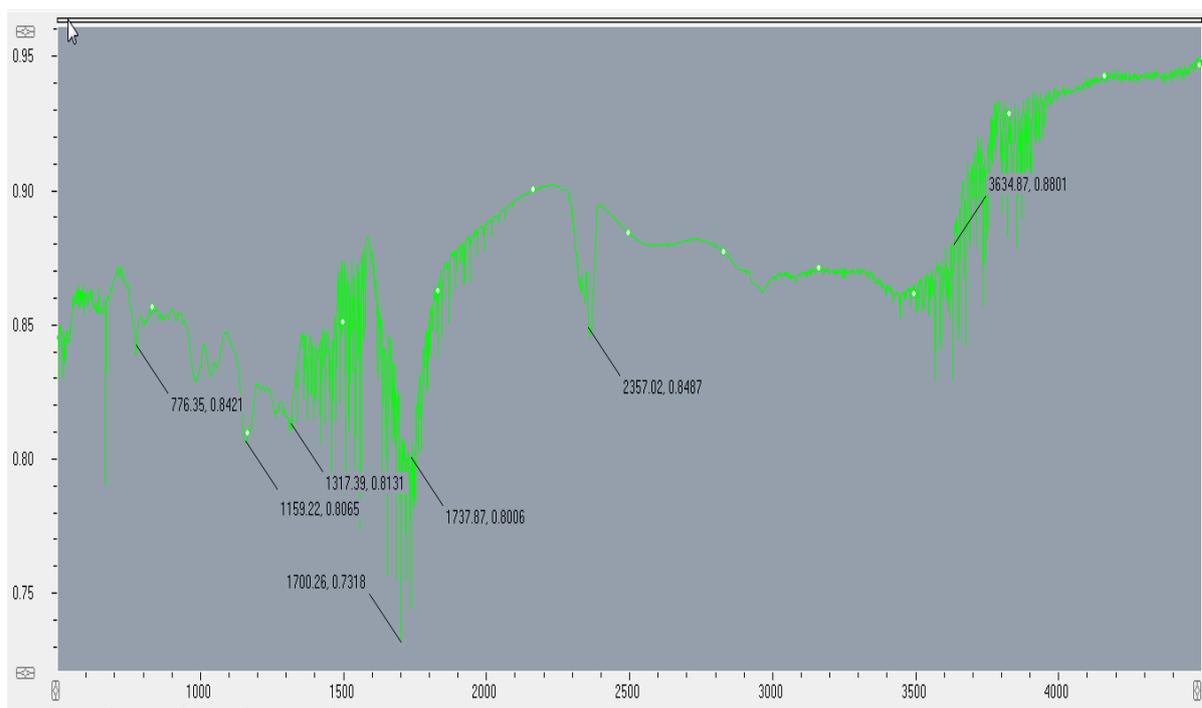
Sample Preparation Properties
 Weight:
 Volume:
 Dilution:
 Path Length:
 Additional Information:

No.	P/V	Wavelength	Abs.	Description
1	⊕	633.40	0.058	
2	⊕	630.20	0.059	
3	⊕	480.20	0.073	
4	⊕	466.40	0.078	
5	⊕	444.80	0.081	
6	⊖	631.80	0.057	
7	⊖	624.00	0.056	
8	⊖	477.00	0.072	

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

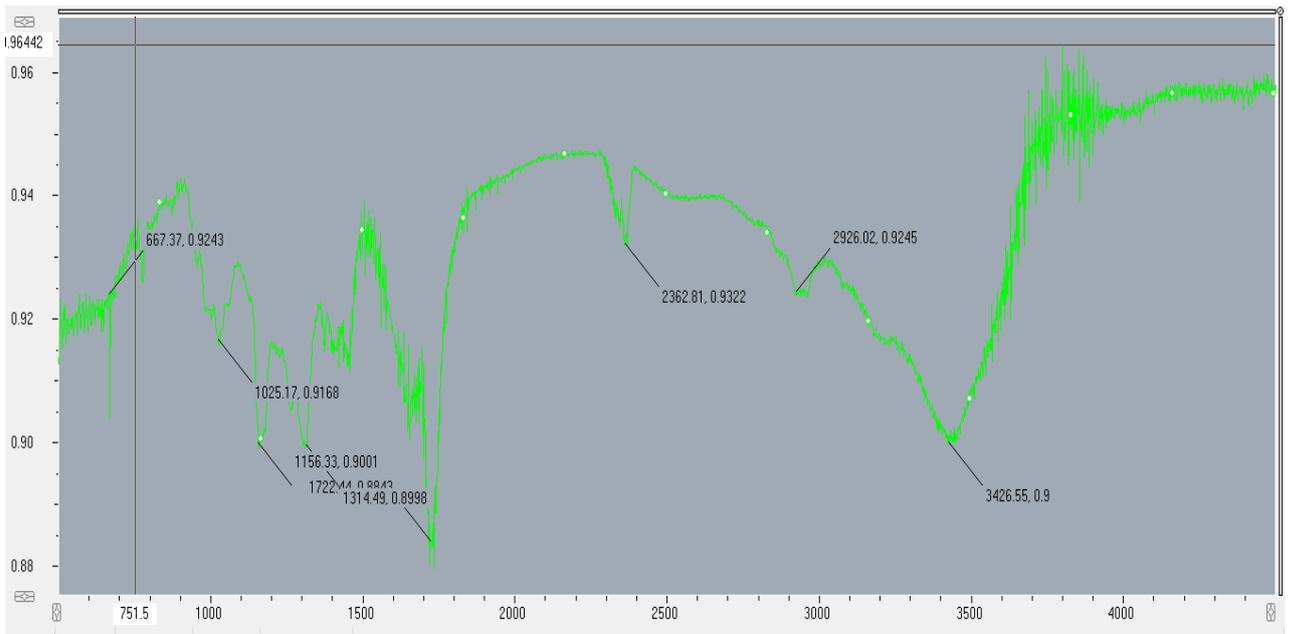


I

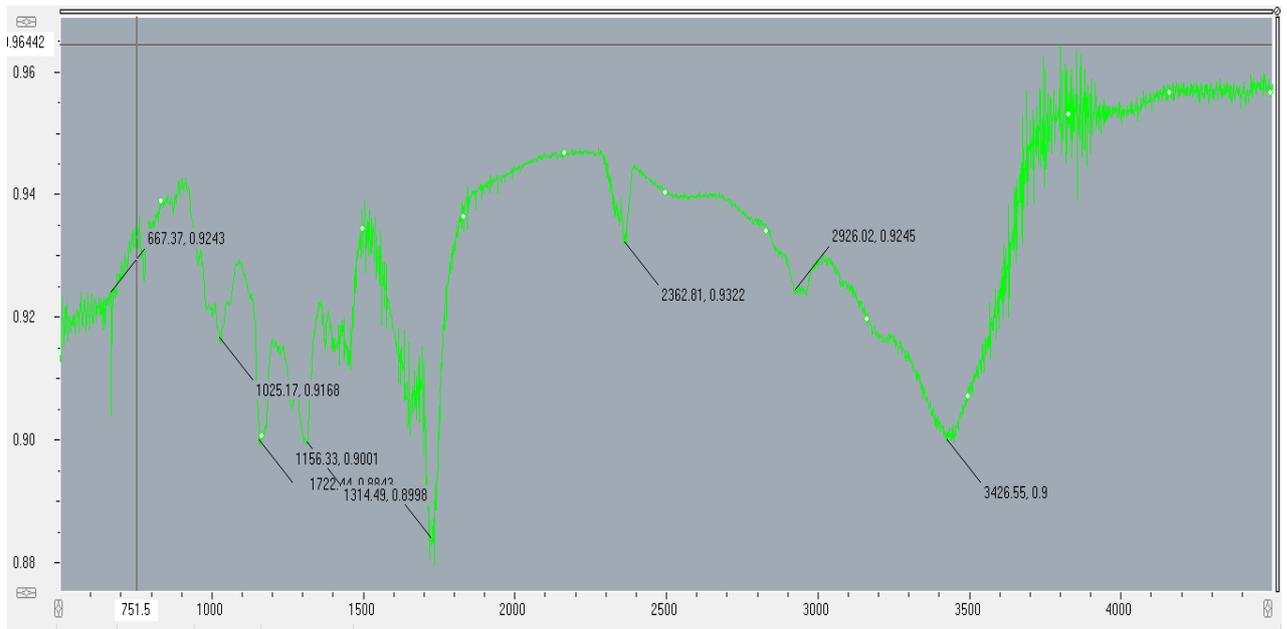


II

Рисунок Б 1 – ИК-спектры сополимеров п-ЭГМ-МАК и п-ЭГМ-АК (I - 37.3:62.7 мас.%; II - 29.2:70.8 мас.%, соответственно)

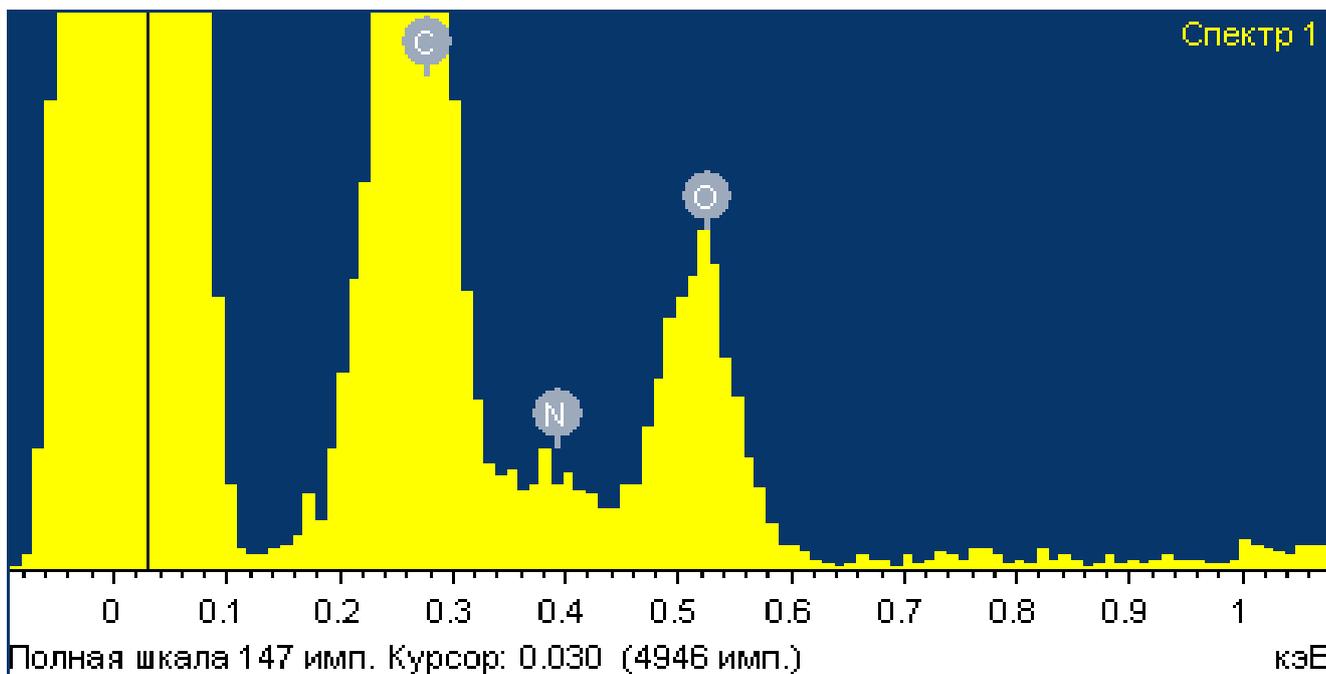


I

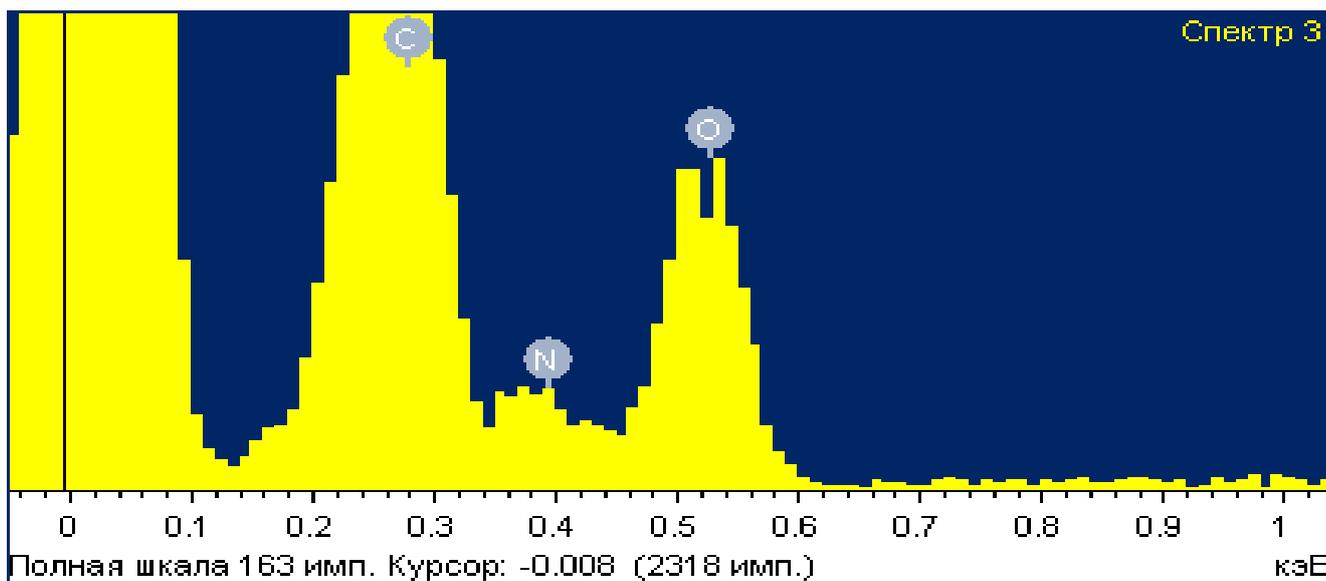


II

Рисунок Б 2 – ИК-спектры терполимеров п-ЭГМ-АА-МАК и п-ЭГМ-АА-АК (I -12.5:32.4:55.1мас.%; II- 12.4:15.5:72.1 мас.%, соответственно).



I



II

Рисунок Б 3 – Элементный состав терполимеров на основе: I - п-ЭГМ-АА-МАК 12.9:54.1:33.0 мас.%; II - п-ЭГМ-АА-АК 14.3:56.3:29.4 мас.%

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Министерство Сельского хозяйства Республики Казахстан Комитет лесного и охотничьего хозяйства

«Утверждаю»

Заместитель директора по
науке Каркаралинского
государственного
национального природного
парка

И.М. Винтоняк

« » 2012 года

АКТ

испытаний эффективности применения гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами для повышения всхожести и прорастания семян

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель директора по науке Каркаралинского ГНПП Винтоняк И.М., старший научный сотрудник отдела экологии и туризма Чумаченко П.А., начальник отдела охраны и воспроизводства природных комплексов Тохметов С.Т., докторант PhD кафедры органической химии и полимеров КарГУ им. Е.А. Букетова Магзумова А.К. провели испытания эффективности применения гидрогелей для повышения всхожести и прорастания семян.

Объекты исследований: сополимеры полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой (СП 1), полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой (СП 2), отростки и семена обычной сосны, отростки астры и лилии.

Материал и методы исследований.

Опыты влияния на рост отростков лилии и астры проводились с гидрогелями различных концентраций: 0.28г/л, 0.57г/мл и 0.11г/л. Контролем опыта служили семена проращиваемые без гидрогелей. Опыты проводились в трёх кратной повторности.

Влияние гидрогелей исследовали на семенах и отростках обычной сосны высотой 5 см, 4 см, 3.7 см, 2 см и отростках астры высотой 1 см, лилии высотой 7 см, 8 см.

Отростки сосны выращены на территории питомника Каркаралинского

государственного национального парка и хранились в специализированном природном холодильнике на протяжении зимних месяцев. Отростки лилии и астры также выращены на данной территории.

Весь собранный материал был тщательно отобран и изучен, что в свою очередь позволяет прогнозировать произрастания семян, всхожести и роста зародышей в семенах в климатических особенностях Центрального Казахстана. Семена сосны предварительно были обработаны раствором перманганата калия, в результате чего были отобраны пригодные для испытаний семена. Поскольку, семена обычной сосны не требуют предварительного замачивания, семена были сразу же посажены.

Раскладку семян проводили в условиях, обеспечивающих максимальную стерильность, т.е. в изоляционной камере, где отсутствует движение воздуха. Перед работой дезинфицировали рабочее место и употребляемые предметы. Во время работы металлические предметы (пинцеты, иглы) стерилизовали над пламенем спиртовки.

На участке 1 были высажены 2 отростка обычной сосны с использованием гидрогеля и контрольные 2 отростка без использования гидрогеля. На участке 2 были посажены семена сосны, также с использованием и без образцов гидрогелей. Саженьцы были политы единожды в момент посадки 10 л воды. Об эффективности влияния гидрогелей на всхожесть и прорастания семян судили по высоте наблюдаемых образцов. Замер высоты отростков и всхожести проводили через каждые 7 дней в течении месяца.

В определенный день производили анализ семян на всхожесть. По каждой пробе подсчитывали общее количество проросших семян. Результаты анализа по каждой пробе суммировали и выводили средний процент всхожести. Во время проращивания семян следили за поддержанием температуры в термостате и за влажностью подстилки, не допуская её высыхания или избыточного увлажнения.

Результаты исследования

Наиболее ответственным в онтогенезе растений является этап, охватывающий период прорастания семян и формирования всходов. Это своего рода стартовые процессы со сложным и интенсивным метаболизмом, определяющие становление растений и темпы их дальнейшего развития.

Сравнительный анализ результатов проращивания семян в нижеуказанных вариантах (см. таблицу) показал положительное влияние гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината на рассматриваемые показатели исследуемых культур.

Таблица 1

Влияние гидрогелей на основе ПЭГМ:АК на всхожесть и энергию проростания семян и отростков обычной сосны

Культура	Условия проращивания		Энергия проростания, %	Всхожесть, %
	t, °C; переменная	Параметры почвы		
Обычная сосна (лат. <i>Pinus sylvestris</i>) (семена) I. Без гидрогеля II. С гидрогелем	18-25	Лесные чернозёмы, темно-каштановые, средняя влажность, рН 8-9, среднее содержание гумуса (2.5-3.5%);	I. 60 %	60 %
			II. 70 %	80 %
Отростки вышеуказанной культуры	18-25		I. 68 % II. 79 %	

Таблица 2

Влияние гидрогелей на основе ПЭГМ:МАК на росткость отростков астры и домашней лилии

Культура	Условия проращивания		Росткость, мм	
	t, °C; переменная	Параметры почвы	начальная	После замеров (через месяц)
Астры I. Без гидрогеля II. С гидрогелем	20-30	Лесные чернозёмы, темно-каштановые, средняя	I. 10мм	38 мм
			II. 10мм	44 мм

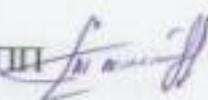
Лилии			I. 70 мм	103 мм
I. Без гидрогеля	20-30		II. 80 мм	138 мм
II. С гидрогелем				

По результатам исследования видно, что семена сосны и отростки цветов, которые подвергались воздействию гидрогеля, прорастают интенсивнее. Энергия прорастания опытных образцов составила 60 %, 70 % и 68 %, 79 % а всхожесть семян 60 % и 80 % соответственно. Энергия прорастания экспериментальных семян увеличилась на 10 % по сравнению с контрольной партией, всхожесть семян на 20 %. Опытные проростки на 10 % выше проростков по сравнению с контрольными образцами. Гидрогели улучшают естественную аэрацию почвы, так как, набухая при абсорбции воды и сжимаясь при ее отдаче, разрыхляют почву.

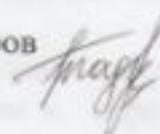
Заключение

Проанализировав результаты эксперимента можно сделать вывод об эффективности применения гидрогелей на жизненные процессы семян, т.к. в большинстве исследуемых вариантов наблюдалась более высокая энергия прорастания и раннее появление всходов, что в свою очередь способствует повышению урожайности.



Начальник отдела охраны и воспроизводства природных комплексов Каркаралинского ГИЦ  С.Т. Тохметов

Старший научный сотрудник отдела экологии и туризма  П.А. Чумаченко

Докторант PhD кафедры органической химии и полимеров КарГУ им. Е.А. Букетова  Магзумова А.К.

10.05.12

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ТОО «Костанайский научно-исследовательский институт сельского хозяйства»
Костанайская обл., п. Заречное
ул. Юбилейная, 12
тел. 556-14-45

АКТ

проведения полевых испытаний сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами на всхожесть и урожайность сельскохозяйственных растений

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель генерального директора по научной работе ТОО «Костанайский НИИСХ», к.с.-х.н., доцент А.Б. Нугманов, начальник отдела науки и послевузовского образования КГУ им. А. Байтурсынова, к.с.-х.н., доцент Ж.Б. Жарлыгасов, ст.преподаватель кафедры биологии и химии КГУ им. А. Байтурсынова, к.х.н. Ж.Б. Исакова, докторант PhD кафедры органической химии и полимеров КарГУ им. Е.А. Букетова А.К. Магзумова и магистрант кафедры биологии и химии КГУ им. А. Байтурсынова А.А. Заруба составили настоящий акт в том, что на базе ТОО «Костанайский НИИСХ» провели испытания на влагоудерживающие свойства указанных сильнонабухающих полимерных гидрогелей на следующих сортах яровой пшеницы: пшеница Омская - 18, пшеница Омская - 18 протравленная фунгицидом «Ломадор».

Объекты исследований: сополимер полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой (полиЭГМ – АК), сополимер полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой (полиЭГМ – МАК).

Материалы и методы исследований

Сополимеры полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами были получены на кафедре органической химии и полимеров Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова, эти гидрогели увеличивают свои размеры до 6000-7000%, при температуре от 20 до 25⁰С набухают, при увеличении температуры до 50⁰С сжимаются.

Целью данной работы явилось исследование влияния воздействия сильнонабухающих полимерных гидрогелей на сельскохозяйственные культуры.

В соответствии с целью исследования работа проводилась по следующим направлениям:

- исследование влияния гидрогелей с разными концентрациями на всхожесть сельскохозяйственных культур;
- исследование влияния гидрогелей с разными концентрациями на урожайность сельскохозяйственных культур.

Опыты проводились в полевых условиях в Костанайском научно – исследовательском институте сельского хозяйства в с. Заречное на черноземах южных. Исследования проводились в 2012 году, сезон был засушливый. Внесение препарата в почву проводилось вручную. Размещение делянок - систематическое, повторность опыта - трехкратная. Площадь делянки – 18 м². Метод исследований – лабораторно – полевой. Наблюдения и учеты проводили на основе общепринятых методик.

В эксперименте на опытные и контрольные микроделанки в полевых условиях в равных количествах высевали семена следующих культур:

- пшеница яровая, сорт Омская – 18 в 5 рядов по 33 штуки семян в ряду, расстояния между рядами по 3 см, глубина посева 5 см;

- пшеница яровая, сорт Омская – 18 протравленная фунгицидом «Ломадор», концентрацией 150 г/т, в 5 рядов по 33 штуки семян в ряду, расстояния между рядами по 3 см, глубина посева 5 см.

На опытные участки в одни сроки были высеяны контрольные и опытные культуры. Почву обрабатывали различными дозами препаратов - от 500 до 1000 г/га.

Для выявления эффекта воздействия гидрогелей на сельскохозяйственные культуры формировали контрольные группы, которые количественно соответствовали опытным образцам и исследовались по аналогичным методикам.

Оценку влияния гидрогелей на сельскохозяйственные культуры проводили по скорости прорастания семян, всхожести и урожайности растений.

Результаты и их обсуждение

Влияние гидрогелей на всхожесть. Всхожесть пшеницы определяли в лабораторных условиях через 7 дней после закладки. В таблице 1 видно, что при данных концентрациях воздействия гидрогелей, в лабораторных условиях всхожесть пшеницы повышается по сравнению с контрольной. В группе пшеница Омская – 18 наблюдалось повышение всхожести от 90,6 до 96,7%, в контрольной же группе вошло лишь 89,1%, а в группе Омская – 18 протравленная фунгицидом наблюдалось повышение всхожести от 86,85 до 89,95%, в контрольной группе вошло лишь 83%.

Таблица 1 Всхожесть растений под влиянием гидрогеля

Сорт пшеницы	Гидрогели	Доза гидрогеля, г/га	Всхожесть, %	
			Лабораторная	Полевая
Пшеница Омская – 18	Контрольная группа	0	89,1	69,7
	полиЭГМ - АК	500	92	74,25
		1000	92	72,15
	полиЭГМ - МАК	500	96,7	73,3
1000		90,6	77,25	
Пшеница Омская – 18 протравленная фунгицидом «Ломадор»	Контрольная группа	0	83	63,6
	полиЭГМ - АК	500	87,3	68,75
		1000	88,5	66,9
	полиЭГМ - МАК	500	89,95	66,95
1000		86,85	66,7	

Выявлено, что всхожесть семян пшеницы Омская – 18 в полевых условиях увеличилась, от 72,15 до 77,25 %, в контрольной группе вошло лишь 69,7 %, а всхожесть семян пшеницы Омская – 18 протравленная фунгицидом «Ломадор» увеличилась от 66,7 до 68,75 %, в контрольной группе вошло лишь 63,6 %.

Влияние гидрогелей на урожайность. В таблице 2 представлены нормированные к контролю значения прироста урожайности сельскохозяйственных культур, выращенных на опытном участке. Выявлено, что все концентрации, используемые при воздействии на семена, вызывают односторонний биологический эффект. Урожайность сельскохозяйственных культур по сравнению с контрольными значениями увеличивалась. Отмечено, что урожайность пшеницы Омская - 18 увеличилась от 26,5 до 74,3 %, а урожайность пшеницы Омская - 18 протравленная фунгицидом «Ломадор» от 2,5 до 72,6%.

Таблица 2 Урожайность растений под влиянием гидрогеля

Сорт пшеницы	Гидрогели	Доза гидрогеля, г/га	Прирост урожайности, %	Урожайность, ц/га
Пшеница Омская – 18	Контрольная группа	0		5,65
	полиЭГМ - АК	500	36,3	7,7
		1000	26,5	7,15
	полиЭГМ - МАК	500	70,8	9,65
1000		74,3	9,85	
Пшеница Омская-18 протравленная фунгицидом «Ломадор»	Контрольная группа	0		6,0
	полиЭГМ - АК	500	2,5	6,0
		1000	3,5	6,15
	полиЭГМ - МАК	500	72,6	9,75
1000		40,4	10,3	

Из таблицы видно что, гидрогель на основе сополимера полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой по сравнению сополимера полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой увеличивает урожай от 40,4 до 74,3%.

Таким образом, по результатам данного исследования выявлено, что при воздействии гидрогелей на пшеницу наблюдается стимулирование роста и развития, повышение всхожести и вызывает повышение качества урожая.

Основные характеристики пшеницы. Семена сортов пшеницы Омская -18 и Омская – 18 протравленная фунгицидом весной перед посадкой и после сбора урожая исследовали на качество в испытательном центре КФ АО «КазАгрЭкс» г. Костанай, основные характеристики пшеницы приведены в таблице 3, 4:

Таблица 3 Показатели качества пшеницы Омская - 18

Гидрогели	Масса 1000 зерен, г		Протеин, %		Клейковина, %	
	Перед посадкой	Урожай	Перед посадкой	Урожай	Перед посадкой	Урожай
полиЭГМ - АК	34	35	15,04	18,22	27,44	35,83
полиЭГМ - МАК		36,2		18,76		36,72

Таблица 4 Показатели качества пшеницы Омская – 18 протравленная фунгицидом «Ломадор»

Гидрогели	Масса 1000 зерен, г		Протеин, %		Клейковина, %	
	Перед посадкой	Урожай	Перед посадкой	Урожай	Перед посадкой	Урожай
полиЭГМ - АК	35	35,3	14,02	18,17	25,07	35,42
полиЭГМ - МАК		35,8		18,34		36,18

Как видно из приведенных данных, под действием гидрогелей к уборке основные характеристики пшеницы улучшились: протенин от 3,18 до 4,32%, содержание клейковины от 8,39 до 11,11%, масса 1000 зерен до 0,3 до 2,2 г.

Заключение

Как показали экспериментальные исследования, при всех испытанных концентрациях растворов сополимеров наблюдается повышение всхожести и урожайности пшеницы. Под действием сильнонабухающих полимерных гидрогелей к уборке сохранялось больше растений и во время исследований достоверно повышалась продуктивность пшеницы.

Сополимеры полиэтиленгликольмалеината с метакриловой кислотой по повышению всхожести и урожайности существенно превосходят сополимера полиэтиленгликольмалеината с акриловой кислотой.

Таким образом, проведенные испытания свидетельствуют о возможности использования сополимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами в качестве препаратов как улучшающих влагоснабжение, повышающих всхожесть и продуктивность сельскохозяйственных культур.

Считаем, что исследования влагоудерживающих свойств указанных сильнонабухающих полимерных гидрогелей необходимо продолжить.

Заместитель генерального директора
по научной работе ТОО «Костанайский НИИСХ»,
к.с.-х.н., доцент

А.Б. Нутманов

Начальник отдела науки и
послевузовского образования
КГУ им. А. Байтурсынова, к.с.-х.н., доцент

Ж.Б. Жарлыгасов

Ст.преподаватель кафедры биологии и химии
КГУ им. А. Байтурсынова, к.х.н.

Ж.Б. Исакова

Докторант PhD кафедры органической химии и полимеров
КарГУ им Е.А. Букетова

А. К. Магзумова

Магистрант кафедры биологии и химии
КГУ им. А. Байтурсынова

А.А. Заруба

_____	кобылган калып
_____	кушанкыранып
_____	Ғалым хатшы Г.Ермембаева
_____	_____
_____	Подпись <i>М. Марингаева</i> , <i>М. Касымбаева</i>
_____	таверген <i>А. Заруба</i>
_____	Ученый секретарь Г. Ермембаева

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д 1 - Результаты электрокаталитического гидрирования пиридина в присутствии полимер-металлического комплекса п-ЭГМ-МАК с составом 18.1: 81.9 мас.% (I=2А, T=25°C, 30 °C, 35 °C, V_{паралл} = 1 мл, перемешивание 400 об/мин.).

t	T - 200K						T - 300K						T - 360K								
	V(O ₂)	V(O ₂)	V _{св}	W	η	α	V(O ₂)	V(O ₂)	V _{св}	W	η	α	V(O ₂)	V(O ₂)	V _{св}	W	η	α			
2	4	3	5	4,4	1,8	2,2	0,02	7	4	10	8,7	2,3	4,4	0,05	10	5	13,1	2,5	6,5	0,07	
4	9	5	13	11,3	2,3	5,6	0,06	14	6	22	19,2	3,6	9,6	0,11	16	7	25	21,7	3,3	10,8	0,13
6	13	7	19	16,5	4,8	8,3	0,09	20	9	31	26,9	4,9	13,5	0,15	22	12	32	27,8	4,8	13,9	0,16
8	17	9	25	21,7	3,4	10,8	0,13	27	13	41	35,7	4,6	17,8	0,21	30	18	42	36,5	4,1	18,3	0,21
10	20	11	29	25,2	3,2	12,6	0,15	36	19	53	46,1	3,5	23	0,27	39	21	57	49,6	3,2	24,8	0,29
15	30	17	43	37,4	2,5	18,7	0,22	51	26	76	66,2	3,1	33,1	0,38	56	31	81	70,5	2,4	35,3	0,41
20	42	26	58	50,5	1,9	25,3	0,29	65	34	96	83,5	2,6	41,7	0,48	70	36	104	90,5	2,3	45,3	0,52
30	73	33	113	98,3	1,5	40,3	0,57	82	41	123	107	2,2	53,5	0,62	85	43	127	110,5	2,1	55,3	0,64
45	96	45	147	127,9	1,2	63,9	0,74	102	51	153	133,1	1,8	66,5	0,76	106	53	159	138,3	1,9	69,2	0,79

Таблица Д 2 - Результаты электрокаталитического гидрирования пиридина в присутствии полимер-металлического комплекса п-ЭГМ-МАК с составом 29.2: 70.8 мас.%), (I=2А, T=25°C, 30 °С, 35 °С, V_{продвиж} = 1 мл, перемешивание 400 об/мин.).

τ	T - 30°C										T - 30.5°C										T - 30.8°C									
	V(O) г)	V:	Vс:	W	η	α	V(Ox)	V(Al)	V:	Vс:	W	η	α	V(Ox)	V(Al)	V:	Vс:	W	η	α	V(Ox)	V(Al)	V:	Vс:	W	η	α			
2	5	2	69	2,6	3,5	0,04	6	9	7,8	3,8	3,9	0,05	7	4	11	9,6	4,4	4,8	0,05											
4	10	5	13,1	4,9	6,5	0,07	12	17	14,8	5,8	7,4	0,09	14	8	20	17,4	5,8	8,7	0,1											
6	19	7	26,9	4,5	13,5	0,15	20	31	26,9	5,5	13,5	0,15	21	10	32	27,8	5,5	13,9	0,16											
8	25	12	33,1	4,8	16,5	0,19	28	43	37,4	4,8	18,7	0,22	29	16	42	36,5	4,9	18,3	0,21											
10	36	20	45,2	3,2	22,6	0,26	38	55	47,8	3,9	23,9	0,27	39	21	57	48,6	3,8	24,7	0,28											
15	50	23	66,9	2,7	33,5	0,38	55	85	73,9	3,5	36,9	0,43	55	26	84	73	2,8	36,5	0,42											
20	61	33	77,4	2,5	38,7	0,45	66	96	83,5	2,5	41,7	0,48	69	37	101	87,8	2,1	43,9	0,51											
30	78	39	101,8	2,4	50,9	0,58	79	118	102,6	2,1	51,3	0,59	82	40	124	107,8	2,0	53,9	0,62											
45	100	56	125	1,5	62,5	0,72	105	152	132	1,9	66	0,76	110	61	159	138,3	1,6	69,2	0,79											

Таблица Д 3 - Результаты электрокаталитического гидрирования пиридина в присутствии полимер-металлического комплекса п-ЭГМ-МАК с составом 39.1:60.9 мас.%, (I=2А, T=25°C, 30 °С, 35 °С, V_{электро} = 1 мл, перемешивание 400 об/мин).

±

t	T - 20°C						T - 30°C						T - 35°C						
	V(O ₂)	V(H ₂)	%	W	η	ε	V(O ₂)	V(H ₂)	%	W	η	ε	V(O ₂)	V(H ₂)	%	W	η	ε	
2	3	2	4	3,5	1,7	0,02	4	3	5	4,3	2,2	0,03	6	4	8	6,9	3,2	3,4	0,04
4	10	5	15	13	6,5	0,07	11	7	15	13	4,4	0,07	12	8	16	13,9	4,9	6,9	0,03
6	16	10	22	19,1	9,5	0,11	18	10	26	22,6	4,1	0,13	20	12	28	24,3	4,9		0,14
8	25	12	38	33	16,5	0,19	26	14	38	33	3,5	0,19	28	16	40	34,8	3,9	17,4	0,2
10	31	18	44	38,2	2,9	0,22	33	19	47	40,8	3,1	0,24	35	19	51	44,3	3,5	22,1	0,26
15	53	26	80	68,6	2,5	0,4	54	27	81	70,4	2,9	0,41	55	28	82	71,3	3,2	35,6	0,41
20	62	35	89	77,4	2,2	0,45	63	35	91	79,1	1,6	0,46	66	36	96	83,5	2,6	41,7	0,43
30	80	44	116	100,9	2,1	0,53	81	44	111	102,6	1,5	0,59	81	45	117	101,7	1,8	50,8	0,57
45	101	57	146	126,1	1,6	0,73	102	59	141	126,1	1,1	0,73	105	61	149	129,6	1,5	64,8	0,75

□