

УДК 637.528

**Оптические и кислотные свойства гелеобразующих пищевых добавок  
на основе акрилатов**

Д-р хим. наук **А.П. Нечипоренко**, allanech2512@yandex.ru  
д-р техн. наук **М.В. Успенская**, mv\_uspenskaya@mail.ru  
**Н.Е. Кондратьева, А.Р. Бикбулатова, И.В. Гредюхина**

Университет ИТМО  
191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

*Целью данной работы явилось исследование методами электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), инфракрасной (ИК) спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), рН-метрии и индикаторным методом оптических и кислотно-основных свойств поверхности гидрогелей полиакрилата натрия и его сополимеров с акриламидом. В основе широкого использования акрилатов в качестве пищевых добавок в различных отраслях пищевой индустрии лежит их способность к супервлагопоглощению, высокой степени набухания и гелеобразованию. В задачи данной работы входило исследование влияния соотношения компонентов в составе измельченного сополимера и присутствия связующего на степень и механизм его набухания. Результаты исследований показали, что введение сшивающего агента и акриламида в количестве, превышающем 75% (масс.) приводит к ограничению степени набухания и повышению кислотности набухшего гидрогеля сополимера за счет гидролиза аминных групп. Применение индикаторного метода позволило наблюдать раскрытие цепочечной структуры полиакрилата при его неограниченном набухании в отсутствие связующего и выполнение функции связующего акриламидом при его повышенном содержании в щелочной среде. В отличие от ИК спектроскопии метод ЭСДО, впервые использованный при исследовании процессов набухания гидрогелей акрилатов, показал эффективность своих возможностей в выборе соотношений компонентов сополимеров и условий их синтеза для целенаправленного получения гидрогелей с заданными свойствами, механизмом и степенью набухания.*

**Ключевые слова:** гелеобразующие акрилаты; полиакрилаты; УФ-спектроскопия диффузионного отражения полимеров.

DOI: 10.17586/2310-1164-2016-9-1-24-36

**The optic and acidic properties of gel food additives on the basis of acrylates**

D.Sc. **Alla P. Nechiporenko**, allanech2512@yandex.ru

D.Sc. **Maiya V. Uspenskaya**

**Nina E. Kondratieva, Aida R. Bikbulatova, Irina V. Gredyuhina**

ITMO University  
191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

*The aim of this work was to analyze sodium polyacrylate hydrogel surface and its copolymers with acrylamide by electron spectroscopy of diffuse reflection (ESDR), infrared spectroscopy of frustrated total internal reflection (FTIR), pH-metry, and indicator method of optic and acid-base properties. The acrylates are widely used as food additives in various sectors of the food industry due to their high water retention ability, high degree of swelling and gel formation. The aim of this research was to study the influence of the ratio of the components in the composition of the powdered copolymer and the presence of the binder on the degree and mechanism of swelling. The results showed that the introduction of a bonding agent and acrylamide in an amount exceeding 75% (mass.) limited the degree of swelling and increased acidity of the swollen hydrogel copolymer due to hydrolysis of amine groups. The use*

*of the tracer method allowed observing the disclosure of polyacrylate chain structure during swelling in the absence of binding and acrylamide acting as bonding agent if its content in alkaline medium is high. Unlike IR spectroscopy ESDR method, used for the first time for the processes of hydrogel acrylate swelling, proved to be effective in terms of the choice of copolymers component ratio and the conditions of their synthesis to obtain hydrogels of desired properties, mechanism, and degree of swelling.*

**Keywords:** gel-forming acrylates; polyacrylates; UV spectroscopy of diffuse reflection polymers.

## Введение

Обладая повышенными влагоабсорбционными свойствами и способностью длительное время удерживать в своей структуре воду, сетчатые акрилаты широко используются в самых различных отраслях пищевой промышленности в качестве добавок как загустители, эмульгаторы, стабилизаторы физико-химических свойств основных компонентов продуктов питания при хранении, как желатинизирующие ингредиенты, определяющие их консистенцию, влажность, плотность и пластические свойства [1–3]. В сельских и животноводческих хозяйствах их применяют с целью повышения репродуктивной способности животных, улучшения качества почвы и выращиваемой растительной продукции [3–5]. Помимо пищевой промышленности гелеобразующие акрилаты находят широкое применение фармацевтической индустрии при изготовлении растворимых капсул [6], в медицинской практике в качестве биоактивных сорбирующих раневых покрытий, гигиенических средств [7, 8], материалов для искусственных хрусталиков и линз в офтальмологии и др. [9, 10].

Целью данной работы явилось комплексное исследование оптических и кислотных свойств поверхности измельченных сухих и набухших гидрогелей полиакрилата натрия и влияния на механизм и степень его набухания акриламида и сшивающего агента.

## Объекты и методы исследования

В данной работе объектами исследования являлись измельченные гидрогели полиакрилата натрия — ПАК ( $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COONa}]_n$ ), сополимеры ПАК с полиакриламидом – ПАА ( $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CONH}_2]_m$ ) и набухшие гидрогели на их основе. Образцы получали методом радикальной сополимеризации [11, 12] по методике [13] с использованием персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (ПСА) и тетраметилэтилендиамина  $\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (ТМЭД) в качестве иницилирующей окислительно-восстановительной системы, а также  $\text{N},\text{N}'$ - метиленбисакриламида  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$  (МБАА) как сшивающего агента. Соотношение акрилата натрия и акриламида (АА) в сополимерах варьировалось от 0 до 100%. Полимерные материалы после высушивания в течение суток при температуре  $45^\circ\text{C}$  измельчались на шаровой мельнице и диспергировались ситовым способом. Набухшие гидрогели готовили выдерживанием навески полимера массой 0,025 г в 10 мл водной среды в течение суток.

Оптические свойства поверхности измельченных и набухших гидрогелей исследовались методами ИК спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), кислотные – методом рН-метрии и индикаторным методом [14–16]. ИК спектры получали на ИК Фурье-спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker в диапазоне частот  $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Электронные спектры поглощения поверхности образцов снимали на спектрофотометре Specord M-200 (AIZ Engineering GmbH, Germany) относительно эталона Spectrolon в диапазоне длин волн  $200\text{--}700\text{ нм}$  с компьютерной обработкой данных в координатах  $A = f(\lambda)$ , где  $A$  – поглощение, а  $\lambda$  – длина волны в нанометрах (нм).

Изменение кислотно-основных свойств образцов при набухании контролировали на рН-метре марки «Эксперт – 001» (абсолютная погрешность –  $\pm 0,005$  ед. рН) и перемешивании на магнитной

мешалке (15–20 мин) до стабилизации значения рН. Объем водной фазы составлял 20 мл, масса навески 0,05 г. Кинетические кривые изменения рН водной среды при контакте с образцами полимеров строили в координатах  $pH = f(\tau)$ , где  $\tau$  – время в минутах.

Кислотно-основные индикаторы [17] кристаллический фиолетовый (Кф) –  $pK_a = 0,8$ , феноловый красный (Фк) –  $pK_a = 7,6$  и нильский голубой (Нг) –  $pK_a = 10,5$  использованы для визуализации процессов ограниченного и неограниченного набухания полимеров и изменения кислотности образцов в зависимости от их состава.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1а приведены кинетические кривые изменения рН водной среды при внесении навески сшитых полимеров. Характер кривых  $pH = f(\tau)$  и их относительное расположение говорит о том, что увеличение содержания акриламида приводит к монотонному повышению кислотных свойств образцов. Это видно из кривой на рисунке 1б, представляющей зависимость изменения рН системы через 20 минут контакта ( $pH_{20'}$ ) полимеров с водной средой. Аналогичный характер имеет изменение степени набухания образцов.

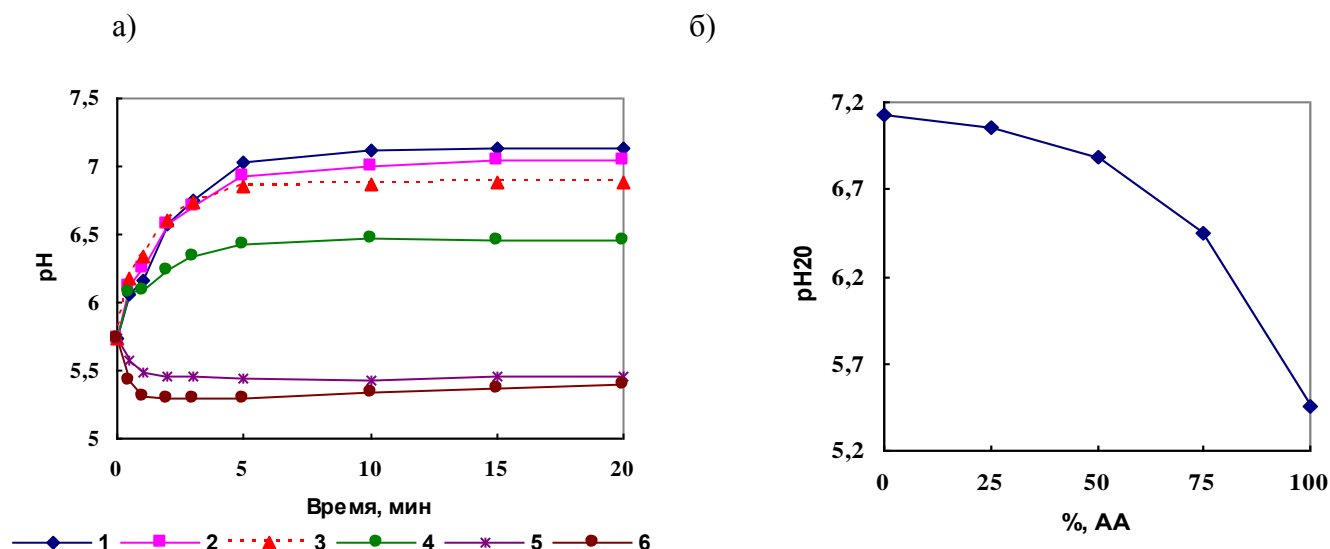


Рисунок 1 – Изменение рН водной среды при контакте с образцами сополимеров акриламида и полиакрилата натрия:

а – кинетические кривые  $pH = f(\tau)$ : 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100% АА с МБАА; 6 – 100% АА без МБАА;  
 б – зависимость  $pH_{20'}$  от состава сополимеров

Последовательность смены и интенсификацию доминирующих процессов в набухших гидрогелях при изменении соотношения компонентов в сополимерах иллюстрируют рисунки 2 и 3. С увеличением содержания АА в образце имеет место снижение степени ограниченного набухания гидрогелей (рисунок 2) [1, 4, 18], изменение окраски адсорбированного кислотно-основного индикатора Нильского голубого ( $pK_a = +10,5$ ) в связи с понижением рН его поверхности и изменения окраски индикатора в растворе над формой набухшего гидрогеля от фиолетовой до синей (кислотная форма Нг имеет ярко синий цвет –  $\lambda = 640$  нм). Основная форма Нг окрашена в красный цвет ( $\lambda = 40$  нм), что просматривается в смешанной окраске растворов и гранул набухшей формы гидрогелей в пробирках 1–3.

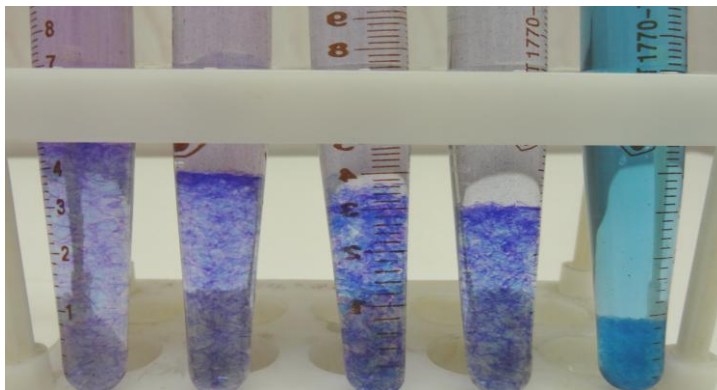


Рисунок 2 – Изменение степени набухания гидрогелей на основе сополимеров с варьируемым содержанием АА и окраски Нг, адсорбированного на их поверхности  
Пробирки слева направо: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100% АА.

При постепенном снижении рН раствора и объема формы набухшего гидрогеля с увеличением количества акриламида в сополимере до 75% наблюдается плавный переход окраски адсорбированного Бтс (рисунок 3) от синей до бледно голубой (на поверхности доминирует основная форма индикатора –  $\lambda = 590$  нм). Образец набухшего гидрогеля со 100% содержанием акриламида приобретает ярко-желтый цвет, который ему придает кислотная форма адсорбированного индикатора ( $\lambda = 430$  нм). При этом переход окраски Бтс в растворе более выразителен – от синей через зеленовато-голубую (смешанная окраска двух форм индикатора) к лимонно желтой. Это говорит о том, что контактная среда более тонко отражает коллективные изменения, происходящие на поверхности образца.

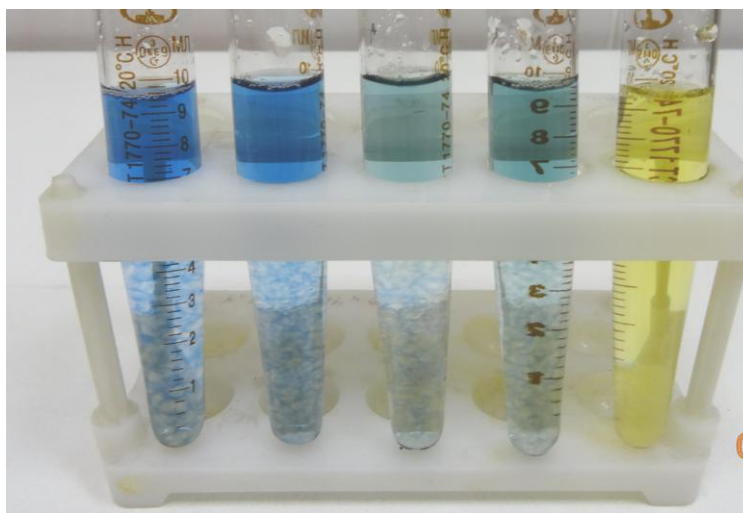
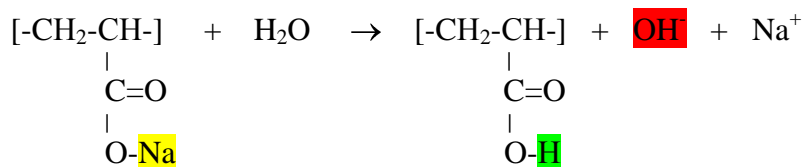
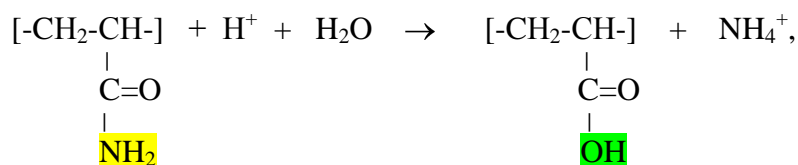


Рисунок 3 – Изменение окраски Бтс в растворе и адсорбированного на поверхности набухших гидрогелей на основе сшитых сополимеров  
Пробирки слева направо: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100% АА

Противоположный эффект в изменении рН при набухании ПАК (рисунок 1а, кр. 1) и ПАА (кр. 5) обусловлен различием в природе боковых функциональных групп мономеров. Повышение рН при набухании полиакрилата натрия возможно в результате гидролиза карбоксилатной группировки [19–21]:



Снижение рН при набухании ПАА может быть обязано преимущественно кислотному гидролизу амина с образованием, карбоксильной группы:



Высказанные предположения подтверждают ИК спектры поверхности гидрогелей шитых образцов ПАК и ПАА, приведенные на рисунке 4. Их анализ показывает, что широкая высокочастотная полоса в спектре ПАК представлена колебаниями гидроксильных групп связанных молекул воды, маскирующих азотсодержащие функционалы технологических компонентов (ПСА и МБАА). Спектр ПАА в этой области представлен парой полос (3332,18 и 3189,90 см<sup>-1</sup>) разной интенсивности. Согласно литературным данным [22, 23], этой паре отвечают валентные колебания первичных аминов, соответственно, свободных и связанных. Валентные колебания –СН<sub>n</sub> группировок всех участников обоих полимерных композиций регистрируются в составе полос 2938-2775 см<sup>-1</sup>.

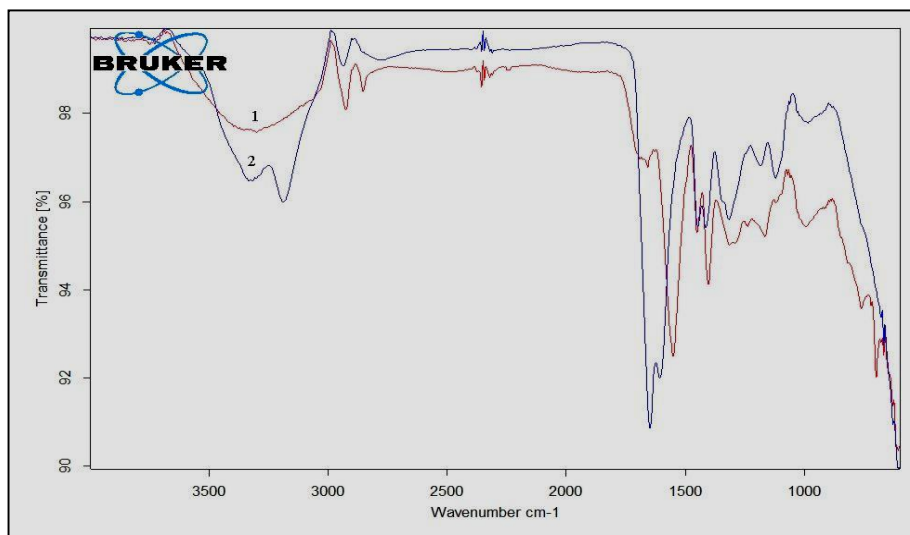


Рисунок 4 – ИК спектры измельченных образцов гидрогелей шитых ПАК (1) и ПАА (2)

Наибольший интерес в нашем случае представляет область частот в интервале 1700–1500 см<sup>-1</sup>, где проявляются связанные карбонильные группы разной природы, принимающие участие как в межмолекулярных связях, так и процессах взаимодействия с молекулами воды при набухании полимера. В ИК спектре гидрогеля полиакрилата натрия карбонилы в составе карбоксила и карбоксилата поглощают при 1657,79 см<sup>-1</sup> и 1544,39 см<sup>-1</sup> соответственно. Причем интенсивность полосы поглощения С = О карбоксилатной группировки существенно выше (акриловая кислота при синтезе ПАК нейтрализована на 90%).

Напротив, в спектре ПАА сформирован дублет высокой интенсивности, в котором доминирует полоса С = О карбоксила, что подтверждает данные о кислотном гидролизе аминных группировок.

Кроме того, по сравнению со спектром ПАК, в спектре ПАА отмечен разнонаправленный сдвиг двух полос карбонильных групп (низкочастотный –  $1648,66\text{ см}^{-1}$  для карбоксила и высокочастотный –  $1604,96\text{ см}^{-1}$  для карбоксилата), что приводит к их сближению. Небольшой ( $9,13\text{ см}^{-1}$ ) низкочастотный сдвиг карбонила карбоксильной группы также подтверждает некоторое снижение его акцепторной способности. Полученные ИК спектральные данные для гидрогелей полиакрилата натрия и полиакриламида согласуются с результатами анализа индикаторным методом и рН-метрии. Получить ИК спектры набухших гидрогелей ПАК, ПАА и их сополимеров не удалось. Спектры набухших гидрогелей на основе всех исследуемых образцов однотипны.

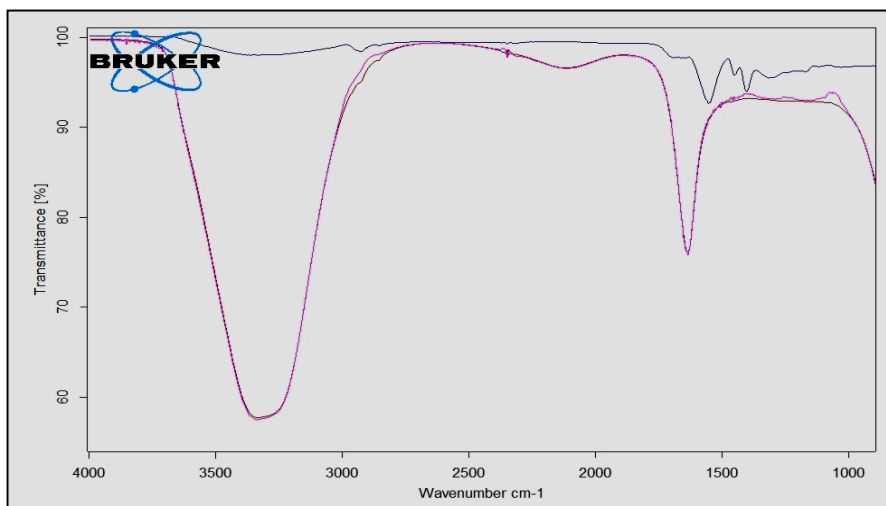


Рисунок 5 – ИК спектры гидрогеля сшитого полиакрилата натрия (1), набухшего гидрогеля на его основе (2) и дистиллированной воды (3)

Они полностью совпадают со спектром дистиллированной воды (рисунок 5), имеющим две характерные полосы валентных ( $3338\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1637\text{ см}^{-1}$ ) колебаний гидроксильных групп. Водная составляющая, маскируя все функциональные группировки, не позволяет напрямую идентифицировать природу полимера.

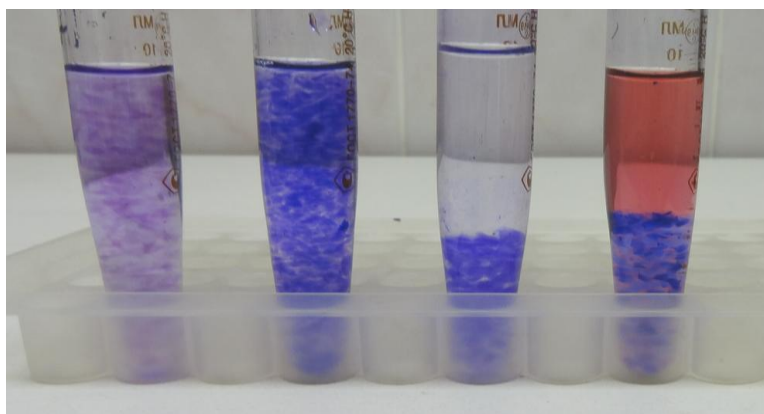


Рисунок 6 – Фотоиллюстрация процессов неограниченного (1,2 – без МБАА) и ограниченного (3,4 – с МБАА) набухания ПАК:

индикаторы: 1 – Кф; 2 и 3 – Нг; 4 – Нг + Фк (нумерация пробирок слева направо)

Влияние сшивающего агента МБАА в ИК спектрах ПАК и ПАА проявляется в основном в изменении интенсивности полос поглощения. В обоих случаях спектры несшитых полимеров расположены выше. В отличие от ПАА, введение сшивающего агента в систему ПАК приводит к низкочастотному сдвигу полос обеих карбонильных групп на  $1,36$  и  $22,59\text{ см}^{-1}$  для карбоксила

и карбоксилата, соответственно, что может говорить о повышении донорной функции электронной пары кислорода.

Однако при подготовке образцов для анализа отмечено различие в механизме их набухания. Для сшитого ПАК и ПАА, независимо от присутствия сшивающего агента, наблюдается процесс ограниченного набухания – отделение плотной формы набухшего гидрогеля от раствора. Визуализации этого явления (рисунок 6, пробирки 3 и 4) способствует адсорбция кислотно-основных индикаторов на формирующихся при набухании гранулах с поверхностью раздела фаз в системе раствор – форма набухшего гидрогеля полимера. В случае ПАК, синтезированного без сшивающего агента МБАА, имеет место процесс неограниченного набухания (пробирки 1 и 2) – заполнение набухающим полимером всего объема водной среды. Плотность формирующейся системы зависит от массы навески сухого образца. Использование небольших навесок и низких концентраций индикатора (рисунок 7) позволило визуализировать разветвлено-цепочечную структуру, постепенно раскрывающуюся в процессе неограниченного набухания образца.

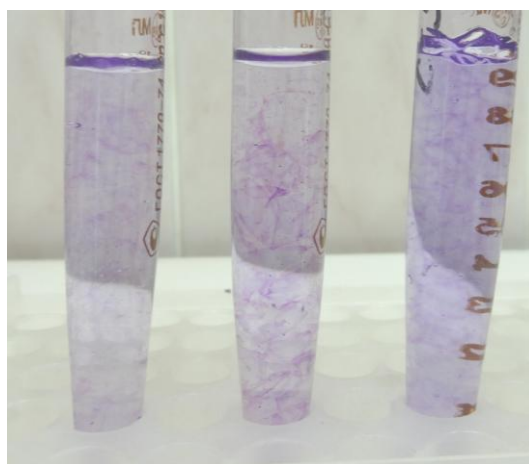


Рисунок 7 – Проявление цепочечной структуры несшитого полиакрилата натрия в процессе неограниченного набухания (индикатор – Кф)

Поскольку метод ИК спектроскопии независимо от механизма набухания не позволил получить спектры набухших гидрогелей для дальнейшего исследования был использован метод ЭСДО. В данном случае присутствие воды не мешает: максимум ее поглощения находится при 180 нм, а в доступном ультрафиолетовом диапазоне конечное поглощение проявляется незначительно, только спадом длинноволновой ветви. Возможности метода ЭСДО много скромнее, чем ИК спектроскопии, но в ряде случаев он позволяет получать информацию, недоступную другим методам.

Спектр органических веществ в УФ диапазоне электромагнитного излучения характерен, так как поглощение определяется только собственным хромофором и его ближайшим окружением, и проявляется практически одинаково как в простых, так и в сложных молекулах. Общим, единственным и высокочувствительным хромофором в УФ спектрах всех технологических компонентов синтеза ПАК и ПАА является группа  $=C=O$ . Находясь в сопряжении с этиленовой связью, карбонильная группа имеет разные по своей природе заместители при  $\alpha$ -углеродном атоме, что отражается и проявляется в изменении спектральных характеристик хромофора.

Согласно литературным данным [22, 24], максимумы поглощения интенсивной полосы разрешенного  $\pi \rightarrow \pi^*$ - и слабой полосы запрещенного по орбитальной симметрии  $n \rightarrow \pi^*$ -электронных переходов  $C=O$  группы в спектрах растворов акриловой кислоты расположены в области 200 нм. В доступный для измерения УФ диапазон попадает лишь концевая часть длинноволновой ветви характеристичных полос (рисунок 8а). Аминирование акриловой кислоты приводит к батохромному

сдвигу полосы и проявлению  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в виде низко лежащего плеча 230–240 нм на спаде длинноволновой ветви (кр. 2). Зависимость его положения и интенсивности поглощения от концентрации акриламида в растворе свидетельствует о наличии процессов самоассоциации [22].

Из кривой светопоглощения (3), приведенной на рисунке 8б, видно, что переход акриламида в конденсированное состояние приводит к снятию запрета по симметрии и индуцированию  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода вследствие искажения электронной оболочки молекул полями межмолекулярных взаимодействий [25]. Результатом процессов самоассоциации является и батохромный сдвиг УФ спектра, в котором проявляются обе энергетически близко расположенные интенсивные полосы  $n \rightarrow \pi^*$ - и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов. Широкая полоса при этом четко дифференцируется на два максимума в области 230–245 и 250–255 нм и хорошо проявлено высоко расположенное длинноволновое плечо 280–290 нм. Уширение УФ полосы поглощения в спектре МБАА (кр. 4), по сравнению со спектром поликристаллического акриламида (3), обусловлено наличием в структуре его молекулы двух сопряженных фрагментов  $C(O)NH$ , усиливающих батохромный эффект.

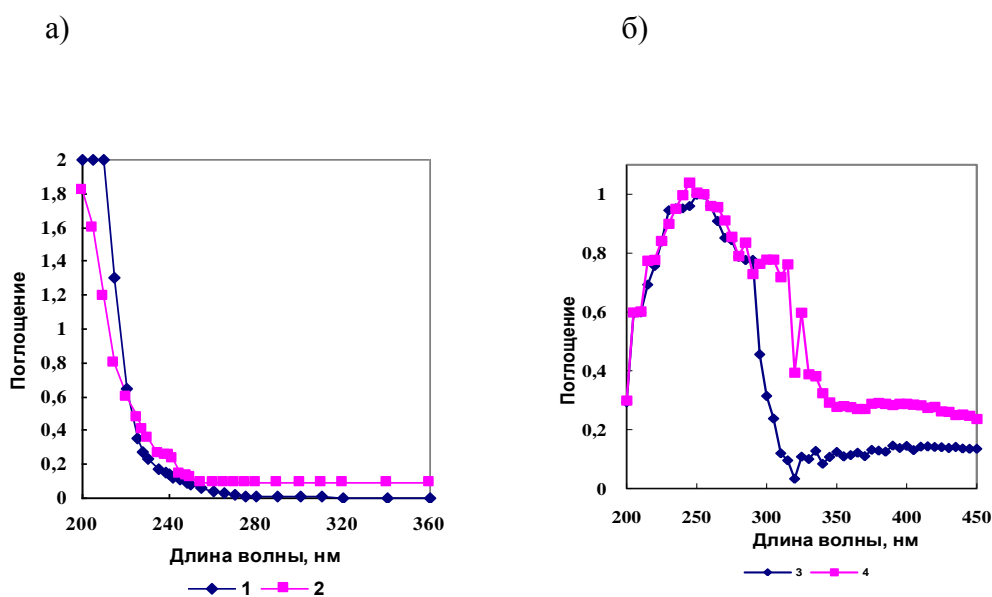


Рисунок 8 – Электронные спектры поглощения:

а)  $10^{-5}$  М водных растворов акриловой кислоты (1) и акриламида (2); спектрофотометр С-26, кювета –  $l = 1$  см. б) поверхности поликристаллического акриламида (3) и МБАА (4)

Особенности, отмеченные для индивидуальных технологических компонентов, проявляются в оптических свойствах поверхности измельченных гидрогелей полиакрилата натрия, акриламида и их сополимеров варьируемого состава. Формирование матричной сетки акрилатов также приводит к снятию запрета по орбитальной симметрии на  $n \rightarrow \pi^*$ -переход и батохромному сдвигу полос разрешенного  $\pi \rightarrow \pi^*$ - и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов карбонильной группы. Именно это явление придает эффективность методу УФ спектроскопии при исследовании материалов на основе акриловой кислоты. На рисунке 9а приведены электронные спектры поверхности гидрогеля и набухшего гидрогеля несшитого ПАК.

Кривые 1 на фрагментах «а» и «б» рисунка 9 позволяют говорить о том, что присутствие МБАА в системе сухого полимера приводит к связыванию, блокировке карбонильных групп, вызывая гипсохромный эффект и снижение поглощения в интервале длин волн выше 250 нм. При этом сшивающий агент (кр. 3) спектрально не проявляется в кривых светопоглощения ни ПАК (кр. 1), ни его набухшего гидрогеля (кр. 2).



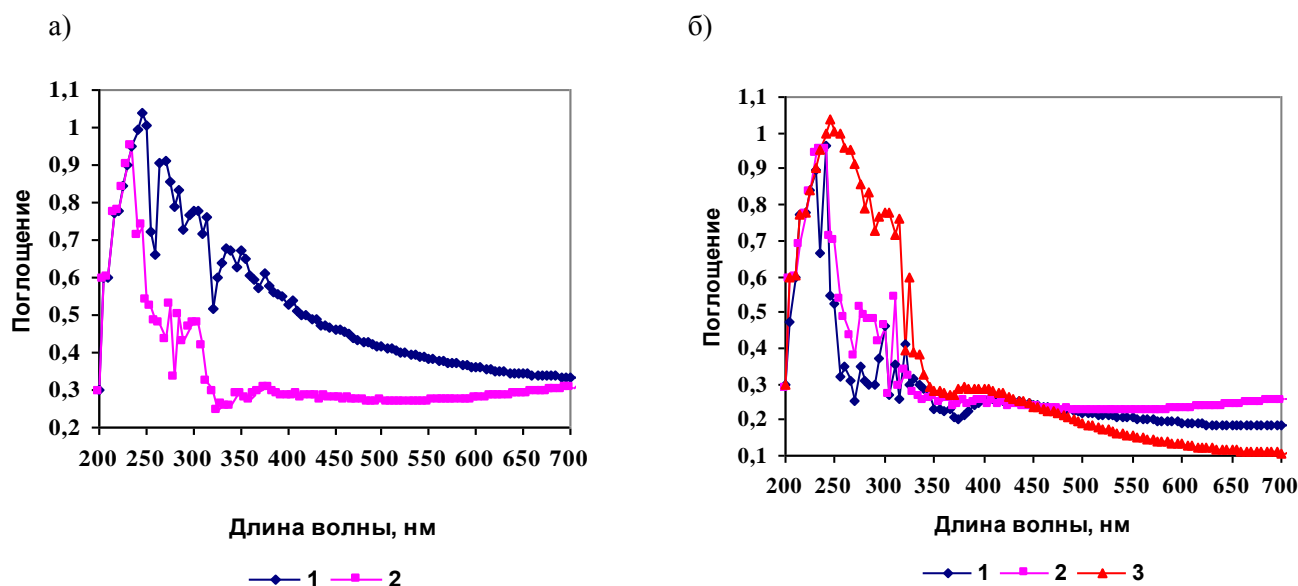


Рисунок 9 – Электронные спектры поглощения поверхности гидрогелей ПАК (1), набухших гидрогелей на их основе (2), МБАА (3): а – без ММБА; б – с ММБА

Отмеченные особенности свидетельствуют о направленно-упорядоченной структуризации полимерной сетки и ее упрочнении при сшивке. Однако наличие полос в области 300 нм в спектрах обоих образцов набухших гидрогелей говорит о том, что не все карбонильные группировки принимают участие во взаимодействии с растворителем. Значительное различие ЭСДО спектров гидрогелей сшитого и не сшитого полиакрилата натрия может служить качественной характеристикой в оценке степени сшивки полимерной сетки образцов и смены механизма набухания.

Сопоставление кривых 1, приведенных на рисунке 10а и 10б, показывает, что в спектре гидрогеля несшитого ПАА в области 275–290 нм присутствуют три дифференцированные полосы поглощения и широкое средней интенсивности плечо 290–315 нм, указывающие на энергетическую неоднородность хромофора, которые исчезают при введении в состав полимера сшивающего агента МБАА. При этом наблюдается снижение поглощения в области длин волн выше 320 нм и небольшой гипсохромный сдвиг правой ветви максимума. Отсутствие сшивки в ПАА более заметно в спектре его набухшего гидрогеля (кр. 2). Формирование серии максимумов в составе глобальной полосы 200–290 нм говорит о неучастии некоторых типов карбонильных групп во взаимодействии с молекулами воды при ограниченном набухании, что подтверждает данные, полученные индикаторным методом. Кроме того, наличие дифференцированных полос в области 210–240 нм указывает на то, что присутствие сшивающего агента отражается и на состоянии  $\pi \rightarrow \pi^*$ -системы карбонильных группировок.

Сопоставление спектров гидрогелей на основе обоих образцов полиакриламида со спектрами АА и МБАА показывает, что спектр гидрогеля на основе сшитого полиакриламида достаточно хорошо воспроизводит контур спектральной кривой МБАА, тогда как спектр ЭСДО на основе несшитого полиакриламида более близок к спектру поликристаллического акриламида.

Следует обратить внимание на то, что в отличие от гидрогеля ПАК, ограничение степени набухания ПАА при введении МБАА также проявляется в отсутствии коротковолнового сдвига правой ветви полосы поглощения  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов карбонильных группы и совпадении спектров ЭСДО гидрогеля и набухшего гидрогеля с контуром спектра МБАА. В отсутствие МБАА спектр набухшего гидрогеля приближен к спектру поликристаллического акриламида, что также свидетельствует об ограничении степени его набухания, обусловленном формированием

карбонильных группировок, инертных как по отношению к молекулам воды, так и к взаимодействию с аминными функционалами. А также подтверждает известные данные [19] о способности акриламида при его повышенных концентрациях и низких значениях pH системы трансформироваться в МБАА, беря на себя функцию сшивающего агента. Однако в отсутствие МБАА степень набухания ПАА несколько выше.

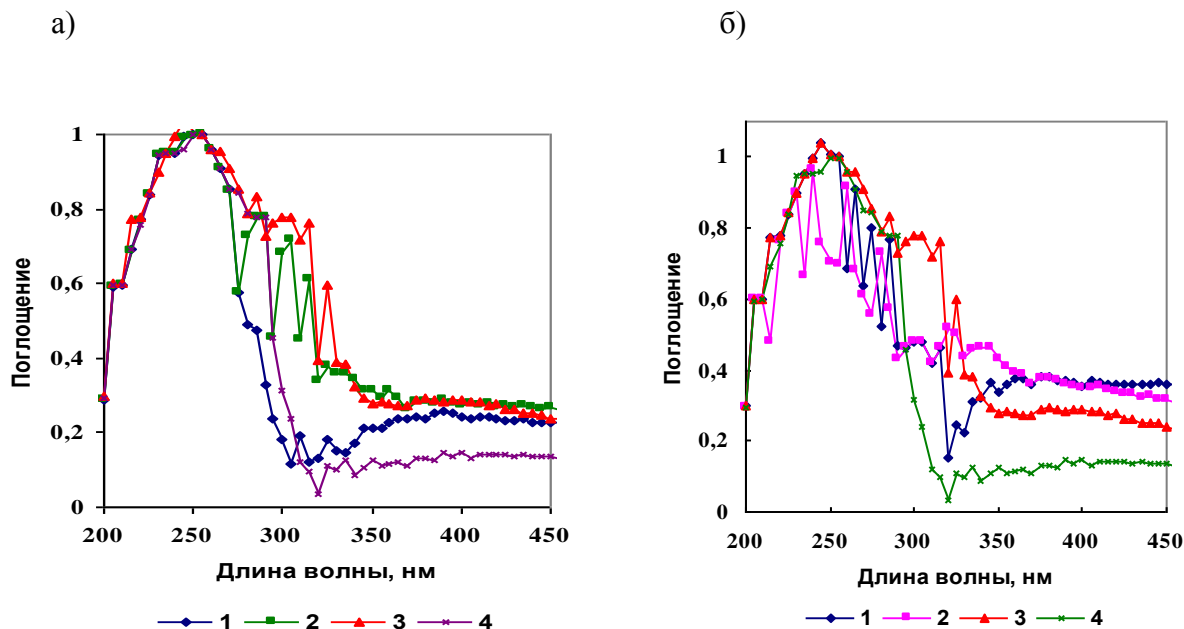


Рисунок 10 – Электронные спектры поглощения поверхности: гидрогелей ПАА (1), набухших гидрогелей на их основе (2), МБАА (3) и поликристаллического АА (4): а – без ММБА; б – с ММБА

Выше отмечалось, что переломный момент в изменении свойств поверхности сополимеров (pH, степени ограниченного набухания, окраски индикаторов) наблюдалось при содержании в них 50% АА. Результаты исследования методом ЭСДО также иллюстрируют эту зависимость. Кривые светопоглощения, приведенные на рисунке 11, показывают, что процесс набухания гидрогелей полиакрилата и его сополимеров с содержанием акриламида до 50% приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновой ветви общей полосы поглощения и исчезновению максимума при 250 нм. Это говорит об участии неподеленной пары электронов кислорода карбонильных групп в водородной связи с растворителем.

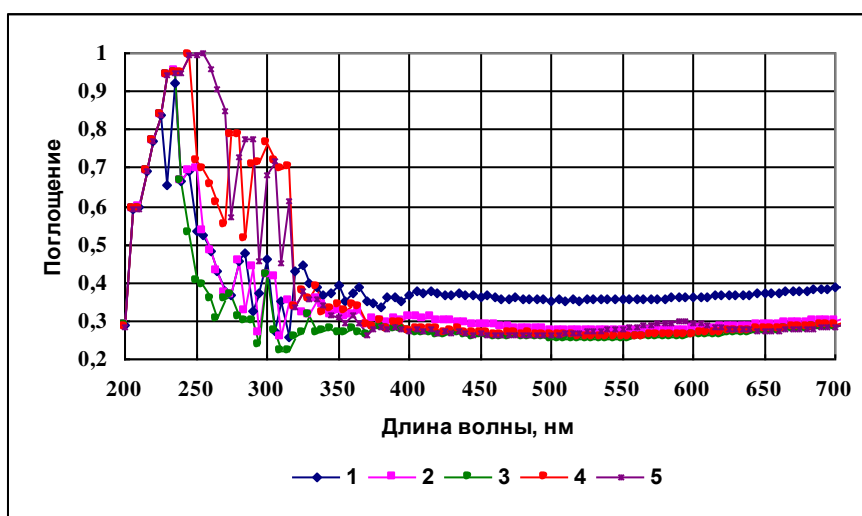


Рисунок 11 – Электронные спектры поглощения поверхности набухших гидрогелей сополимеров полиакрилата натрия и акриламида: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 75; 5 – 100% АА

С повышением содержания АА в составе сополимеров наблюдается последовательное уменьшение величины гипсохромного смещения длинноволновой ветви, что подтверждает неучастие ряда карбонильных групп во взаимодействии с растворителем для полимеров с высоким содержанием акриламида. Правомочность данного наблюдения подтверждают результаты белорусских ученых [26], полученные исследованием сополимеров акриламида с акрилатом натрия методами ЯМР и ИК спектроскопии. В работе также отмечается снижение основности аминных групп, обуславливающее невозможность их участия во взаимодействии с карбонилами карбокси-группировок, поскольку акцепторная функция кислорода в них падает.

### Выводы

1. Показано, что включение метода ЭСДО в комплексное исследование пищевых добавок на основе гелеобразующих акрилатов позволяет исследовать влияние варьируемого содержания АА и сшивающего агента МБАА на оптические характеристики поверхности их набухших гидрогелей и степень набухания. Исследование гидрогелей акрилатов методом ЭСДО проведено впервые.
2. Исследование методами рН-метрии и ЭСДО позволило отметить, что снижение степени ограниченного набухания гидрогелей акрилатов связано с содержанием АА, превышающим 75%, выполняющего при низких значениях рН роль связующего агента. Снижение рН при этом обусловлено кислотным гидролизом аминных группировок АА.
3. Кроме того, показано, что процесс набухания полиакрилата и его сополимеров с содержанием акриламида до 50% приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновой ветви глобальной полосы поглощения и исчезновению максимума при 250 нм, что указывает на участие неподеленной пары электронов кислорода карбонильной группы в водородной связи с растворителем.
4. Снижение степени набухания ПАА при введении сшивающего агента, проявляется в отсутствии гипсохромного сдвига правой ветви глобального максимума и совпадении спектров сухого образца и набухшего гидрогеля на его основе с контуром спектра МБАА. В отсутствие МБАА спектр гидрогеля приближен к спектру поликристаллического АА.

### Литература

1. Будтова Т.В., Сулейменов И.Е., Френкель С.Я. Сильнонабухающие полимерные гидрогели – некоторые современные проблемы и перспективы // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 4. С. 529–539.
2. Шварева Г.Н., Рябова Е.Н., Шацкий О.В. Суперабсорбенты на основе (мет)акрилатов, аспекты их использования // Пластические массы. 1996. № 3. С. 32–35.
3. Mohammad J., Zohuriaan-Mehr, Kourosh K. Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*. 2008, V. 17, no. 3, pp. 451–477.
4. Успенская М.В. Акриловые гидрогели в качестве полимерных связующих: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2009. 40 с.
5. Дубровский С.А., Казанский В.С. Термодинамические основы применения сильно набухающих гидрогелей в качестве влагоабсорбентов // Высокомолекулярные соединения. 1998. Т. А35. № 10. С. 1712–1719.
6. Господарев Д.А., Ларикова С.Н., Макаревич А.В., Якимцова Л.Б. Гелеобразующие композиции на основе сополимеров акриламида и акрилата натрия // Материалы. Технологии. Инструменты. 2014. № 1. С. 67–73.
7. Галаев И.Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505–528.
8. Шандуренко И.Н. Биологически активные гелеобразующие перевязочные средства в комплексном лечении гнойных и огнестрельных ран: дис. ... д-ра мед. наук. М., 2006. 296 с.
9. Семчинов Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для ВУЗов. М.: Академия, 2003. 368 с.

10. Евсикова, О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // *Высокомолекулярные соединения*. 2002. Т. 44. № 5. С. 802–808.
11. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами. Нижний Новгород: НГУ, 2010. 48 с.
12. V. Georges, H. Kazmeier. Free Radical Polymerization. *Macromolecules*. 1993, V. 26, P. 5316.
13. Успенская М.В., Сиротинкин Н.В., Горский В.А., Голощанов Ю.Г. Композиции на основе акрилатных сополимеров и фуллеренов // *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79. Вып. 5. С.870–872.
14. Кириллов В.В., Нечипоренко А.П. Современные спектральные методы анализа, используемые в пищевой промышленности: учебное пособие. СПб.: СПбГУНиПТ, 2006. 99 с.
15. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
16. Сутягин В.М. Физико-химические методы исследования полимеров. Томск: ТПУ, 2008. 140 с.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
18. Успенская М.В. Сенсорные материалы на основе гидрогелей: учебное пособие. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2012. 96 с.
19. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.
20. Куренков В.Ф., Алеева Ю.В., Заббаров А.Н., Мязченков В.А. Щелочной гидролиз полиакриламида в разбавленных водных растворах // *Журнал прикладной химии*. 1992. № 11. С. 2543–2546.
21. Ozgumus Saadet, Rasgoz Hasine. Hydrolysis of polyacrilamidi. *Chim. acta turc*. 1996, V. 24, no. 2, pp. 139–144.
22. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985. 232 с.
23. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 55 с.
24. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
25. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений. СПб.: СПбЛТА, 2011. 430 с.
26. Круль Л.П., Гринюк Е.В., Бутовская Г.В., Бразовский И.И. и др. Определение химического состава сополимеров акриламида с акрилатом натрия методами ИК спектроскопии и ЯМР <sup>13</sup>C. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://elib.bsu.by/bitstream/123456789/30808/1/146.pdf> (дата обращения 15.10.15).

### References

1. Budtova T.V., Suleimenov I.E., Frenkel' S.Ya. Sil'nonabukhayushchie polimernye gidrogeli – nekotorye sovremennye problemy i perspektivy [Highly swellable polymer hydrogels – some modern problems and prospects]. *Journal of Applied Chemistry*. 1997, V. 70, no. 4, pp. 529–539.
2. Shvareva G.N., Ryabova E.N., Shatskii O.V. Superabsorbenty na osnove (met)akrilatov, aspekty ikh ispol'zovaniya. *Plastics*. 1996, no. 3, pp. 32–35.
3. Mohammad J., Zohuriaan-Mehr, Kouros K. Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*. 2008, V. 17, no. 3, pp. 451–477.
4. Uspenskaya M.V. Akrilovye gidrogeli v kachestve polimernykh svyazuyushchikh [Acrylic hydrogel polymers as binders]. *Extended abstract of Doctor's thesis*. St. Petersburg, 2009. 40 p.
5. Dubrovskii S.A., Kazanskii V.S. Termodinamicheskie osnovy primeneniya sil'no nabukhayushchikh gidrogelei v kachestve vlogoabsorbentov [Thermodynamic bases of use of strongly bulking up hydrogels as moisture absorbents]. *High-molecular connections*. 1998, V. A35, no. 10, pp. 1712–1719.
6. Gospodarev D.A., Larikova S.N., Makarevich A.V., Yakimtsova L.B. Geleobrazuyushchie kompozitsii na osnove sopolimerov akrilamida i akrilata natriya [Gel-forming compositions on the basis of copolymers of acrylamide and an akrilat of sodium]. *Materials. Technologies. Tools*. 2014, no. 1, pp. 67–73.
7. Galaev I.Yu. «Umnye» polimery v biotekhnologii i meditsine ["Smart" polymers in biotechnology and medicine]. *Achievements of chemistry*. 1995, V. 64, no. 5, pp. 505–528.
8. Shandurenko I.N. Biologicheski aktivnye geleobrazuyushchie perevyazochnye sredstva v kompleksnom lechenii gnoinykh i ognestrel'nykh ran [Biologically active gel-forming dressing means in complex treatment of purulent and bullet wounds]. *Doctor's thesis*. Moscow, 2006, 296 p.

9. Semchinov Yu.D. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High-molecular connections]. Textbook. Moscow, Akademiya Publ., 2003, 368 p.
10. Evsikova, O.V., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R. Sintez, nabukhanie i adsorbtsionnye svoistva kompozitov na osnove poliakrilamidnogo gelya i bentonita natriya [Synthesis, swelling and the adsorptive properties of composites on the basis of poliakrilamidny gel and bentonite of sodium]. *High-molecular connections*. 2002, V. 44, no. 5, pp. 802–808.
11. Grishin D.F., Grishin I.D. *Sovremennye metody kontroliruemoi radikal'noi polimerizatsii dlya polucheniya novykh materialov s zadannymi svoistvami* [Modern methods of controlled radical polymerization for receiving new materials with the set properties]. Nizhny Novgorod, NGU Publ., 2010, 48 p.
12. V. Georges, H. Kazmeier. Free Radical Polymerization. *Macromolecules*. 1993, V. 26, P. 5316.
13. Uspenskaya M.V., Sirotinkin N.V., Gorskii V.A., Goloshchapov Yu.G. Kompozitsii na osnove akrilatnykh sopolimerov i fullerenov [Compositions on a basis the akrilatnykh of copolymers and fullerene]. *Journal of Applied Chemistry*. 2006, V. 79, pp.870–872.
14. Kirillov V.V., Nechiporenko A.P. *Sovremennye spektral'nye metody analiza, ispol'zuemye v pishchevoi promyshlennosti* [Modern spectral analysis methods used in the food industry]. Tutorial. St. Petersburg, SPbGUNIPT Publ., 2006, 99 p.
15. Averko-Antonovich I.Yu., Bikmullin R.T. *Metody issledovaniya struktury i svoistv polimerov* [Methods of studying the structure and properties of polymers]. Kazan, KGTU Publ., 2002, 604 p.
16. Sutyagin V.M. *Fiziko-khimicheskie metody issledovaniya polimerov* [Physical and chemical methods of investigation of polymers]. Tomsk, TPU Publ., 2008, 140 p.
17. Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 448 p.
18. Uspenskaya M.V. *Sensornye materialy na osnove gidrogelei* [Sensor materials based hydrogels]. Tutorial. St. Petersburg, University ITMO Publ., 2012, 96 p.
19. Budtov V.P. *Fizicheskaya khimiya rastvorov polimerov* [Physical chemistry of polymer solutions]. Moscow, Khimiya Publ., 1992, 384 p.
20. Kurenkov V.F., Aleeva Yu.V., Zabbarov A.N., Myagchenkov V.A. Shchelochnoi gidroliz poliakrilamida v razbavlennykh vodnykh rastvorakh [Alkaline hydrolysis of polyacrylamide in dilute aqueous solutions]. *Journal of Applied Chemistry*. 1992, no. 11, pp. 2543–2546.
21. Ozgumus Saadet, Rasgoz Hasine. Hydrolysis of polyacrilamidi. *Chim. acta turc*. 1996, V. 24, no. 2, pp. 139–144.
22. Mironov V.A., Yankovskii S.A. *Spektroskopiya v organicheskoi khimii* [Spectroscopy in Organic Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1985, 232 p.
23. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii* [IR spectra of the major classes of organic compounds]. Book of reference. Moscow, MGU Publ., 2012, 55 p.
24. Sverdlova O.V. *Elektronnye spektry v organicheskoi khimii* [Electronic spectra in organic chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1985, 248 p.
25. Vyaz'min S.Yu., Ryabukhin D.S., Vasil'ev A.V. *Elektronnaya spektroskopiya organicheskikh soedinenii* [Electronic spectroscopy of organic compounds]. St. Petersburg, SPbLTA Publ., 2011, 430 p.
26. Krul' L.P., Grinyuk E.V., Butovskaya G.V., Brazovskii I.I. i dr. *Opreделение khimicheskogo sostava sopolimerov akrilamida s akrilatом natriya metodami IK spektroskopii i YaMR13S* [Definition of a chemical composition of copolymers of acrylamide with akrilaty sodium by the IK methods of spectroscopy and a nuclear magnetic resonance 13C]. Available at: <http://elib.bsu.by/bitstream/123456789/30808/1/146.pdf> (Accessed 15.10.15).

Статья поступила в редакцию 15.04.15