

Специализированный Учебно-Научный Центр Московского Государственного
Университета им. М.В. Ломоносова

Синтез сополимерных криогелей на основе N,N-диметилакриламида

Выполнили: Лобова Екатерина,
Мирхайдарова Регина
Ученицы 10 «Н» класса.

Научный руководитель:
Заборина О.Е. инженер-
исследователь лаборатории
криохимии (био)полимеров.

Содержание.

1.	Принятые в тексте обозначения и понятия.....	3
2.	Цели и задачи.....	3
3.	Литературный обзор.....	4-9
3.1.	Историческая справка.....	4-5
3.2.	Классификация.....	5-9
4.	Неизвестный ранее эффект образования сшитого геля.....	9-12
4.1.	Изучение причин гелеобразования при криополимеризации ДМА в замороженной водной среде.....	10-12
5.	Результаты и их обсуждение.....	12-16
5.1.	Получение сшитого криогеля на основе ДМА	13
5.2.	Перекристаллизация <i>n</i> -стиролсульфоната натрия.....	13-14
5.3.	Нейтрализация винилфосфоновой кислоты.....	14
5.4.	Сополимеризация N,N-диметилакриламида с ВФК и ССН в замороженной водной среде и изучение свойств сшитых сополимеров.....	15-16
6.	Планы и перспективы.....	17
7.	Экспериментальная часть.....	17-20
7.1.	Материалы.....	17
7.2.	Методы исследования.....	17-20
7.2.1.	Вакуумная перегонка ДМА.....	17-18
7.2.2.	Нейтрализация ВФК.....	18
7.2.3.	Перекристаллизация ССН.....	18
7.2.4.	Синтез поли(N,N-диметилакриламида).....	18-19
7.2.5.	Синтез сополимерных криогелей на основе ДМА с ВФК и ССН.....	19
7.2.6.	Выделение и очистка полимера.....	19-20
7.2.7.	Определение степени набухания образцов ПДМА-КГ.....	20
7.2.8.	ЯМР спектроскопия.....	20
7.3.	Оборудование.....	20
	Выводы.....	21
	Благодарности.....	22
	Список использованной литературы.....	22-23

1. Принятые в тексте обозначения и понятия.

НЖМФ – незамерзшая жидкая микрофаза.

Неглубоко замороженные системы – закристаллизованные системы, где еще сохраняется определенная доля невымороженного растворителя, т.е. существует НЖМФ; обычно – это область температур не ниже, чем несколько десятков градусов от точки кристаллизации чистого растворителя.

Положительные и отрицательные значения температуры – значения температуры соответственно выше и ниже температуры кристаллизации любого растворителя.

ДМА – N,N-диметилакриламид.

ПДМА-КГ -полидиметилакриламидный криогель.

ПСА – персульфат аммония.

ТМЭД – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин.

ССН – *n*-стиролсульфонат натрия.

ВФК – винилфосфоновая кислота.

2. Цели и задачи.

Целью нашей работы было освоение методики синтеза криогелей на основе N,N-диметилакриламида, получение сополимерных криогелей N,N-диметилакриламида с натровой солью винилфосфоновой кислоты и *n*-стиролсульфонатом натрия, определение степени набухания полученных криогелей, а также освоение методики вакуумной перегонки мономера, освоение методики перекристаллизации *n*-стиролсульфоната натрия.

3. Литературный обзор.

Перед изложением основных положений работы необходимо сделать замечания относительно ряда используемых нами терминов, в которых присутствует частица «крио». Происхождение – от греческого слова «Κρύος» (криос – мороз, лед).

Криогель – это макропористые гели, при образовании которых роль порогена выполняют поликристаллы замерзшего растворителя. Термин впервые был введен В.И. Лозинским в 1984 году, заведующим лабораторией криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН (на базе которой проводилась наша работа) [1].

3.1. Историческая справка.

Первые упоминания о протекании таких реакций в замороженных системах относятся к 1930-м годам, но реальные исследования в этой области химии начались лишь в 1960-е годы.

Классические представления о замороженных растворах как о поликристаллических твердых телах при температурах ниже эвтектических не позволяли объяснить протекание разнообразных по своему механизму химических реакций в таких системах. Первыми, кто предположил, что при замораживании растворов в системе наряду с твердой фазой остаются жидкие области между кристаллами растворителя, где концентрируются растворенные вещества, были Батлер и Брюс [2,3]. Позже при исследовании кинетических закономерностей ряда обычных реакций низкомолекулярных веществ в среде закристаллизованных растворителей (водных и органических) Пинкок и Киовски также пришли к выводу о протекании этих реакций в «содержащих высокие концентрации реагентов жидких включениях, находящихся между кристаллическим твердым веществом» [4,5].

На основе анализа экспериментальных данных удалось выявить некоторые общие и наиболее характерные особенности химических процессов в неглубоко замороженных системах [6]:

1. Неглубокое замораживание раствора реагентов не ниже, чем на несколько десятков градусов от точки кристаллизации чистого растворителя, не останавливает реакцию, поскольку растворенные вещества концентрируются в жидких областях, что в определенном интервале отрицательных температур может способствовать ее ускорению.

2. Если в ходе реакции не происходит изменений суммарного объема жидких включений (не меняется температура, а продукты и исходные реагенты находятся в растворенном состоянии), то наблюдаемая скорость ($v_{\text{набл}}$) превращения веществ может быть описана обычным кинетическим уравнением

$$v_{\text{набл}} = dm/Vdt,$$

где V – объем реакционной фазы, т.е. суммарный объем жидких включений; m – число молей реагентов в реакционной фазе; t – время.

3. Зависимость скорости реакции от температуры для неглубоко замороженных растворов не подчиняется уравнению Аррениуса и имеет экстремальный вид.

4. Реакции в умеренно замороженных системах принципиально отличаются от твердофазных реакций, поскольку в остающихся жидкими участках системы молекулы обладают поступательным движением, практически отсутствующим в твердом веществе как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях.

Таким образом, для криохимических реакций в неглубоко замороженных растворах свойственны некоторые особенности, отличающиеся от обычных жидкофазных реакций.

3.2. Классификация криогелей.

Гели – пространственно-структурированные полимерные системы «полимер – иммобилизованный растворитель», в составе которых макромолекулы соединены в пространственную сетку достаточно устойчивыми во времени нефлуктуационными связями. Гель, полученный с помощью криотропного гелеобразования, т.е. специфического гелеобразования в результате криогенной обработки исходной систем, называется криогелем [7,8]. Криогели можно получить всеми теми же способами, что и обычные гели, а именно:

- разветвленной криополимеризацией или криополиконденсацией;
- из высокомолекулярных соединений в присутствии сшивающих агентов;
- из раствора полимера, который превратится в физический гель из-за изменения термодинамического качества растворителя.

Процесс формирования криогелей (Рис. 1) отличается от проведения линейной криополимеризации в следующем: после оттаивания замороженного препарата образуется макропористый криогель, содержащий крупные поры различной величины и геометрии. Порогенами служат поликристаллы замороженного растворителя. Полученный криогель имеет сообщающуюся систему пор, поскольку при замерзании растворителя каждый его кристалл растет обычно от периферии к центру сосуда (при условии, что не осуществляется направленное замораживание) до соприкосновения с другими кристаллами.

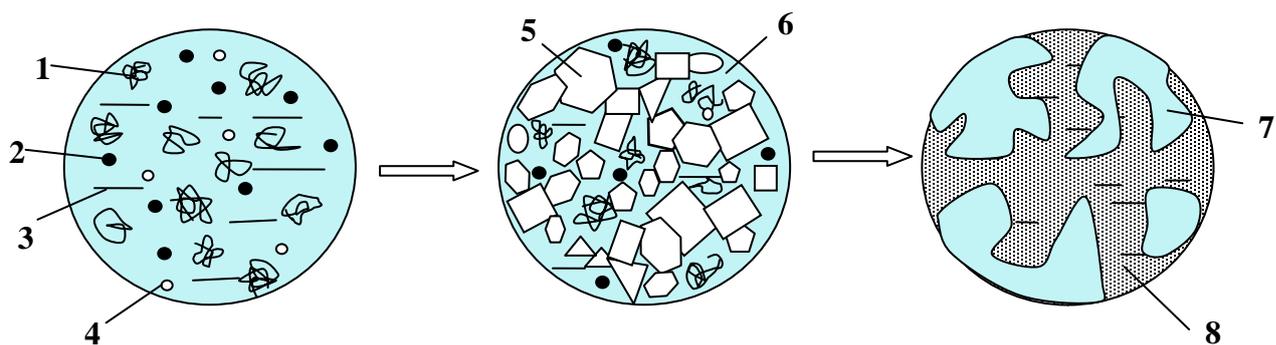


Рис. 1. Принципиальная схема криотропного гелеобразования [8].

1 – полимерный предшественник; 2 – низкомолекулярные вещества или молекулярный предшественник; 3 – растворитель; 4 – инициатор; 5 – поликристаллы замороженного растворителя; 6 – незамерзшая жидкая микрофаза (НЖМФ); 7 – полимерная сетка гелевой фазы гетерофазного криогеля; 8 – макропоры.

Подтверждением того факта, что криогели образуются непосредственно в среде замороженного растворителя, а не на стадиях замораживания или оттаивания, могут служить данные ЯМР-исследований [9-11].

В большинстве случаев инициирование полимеризации осуществляется с помощью окислительно-восстановительных систем [1, 12], хотя известны случаи инициирования с помощью УФ-излучения [13]. Известно, что для сополимеризации акриламида (ААМ) и N,N'-метилден-бис-акриламид (МБА) при комнатной температуре в водной среде критическая концентрация гелеобразования составляет, в зависимости от соотношения мономеров, примерно 2% [14]. Низшие возможные соотношения ААМ и МБА, при которых полиакриламидный гель еще образуется при +20°C, составляют 99/1 моль/моль, а сами образцы представляют собой слабые «киселеобразные» гели. Однако, если реакцию массу непосредственно после добавления инициатора заморозить и выдержать определенное время при температуре криосинтеза, то после оттаивания можно получить криогели из растворов существенно меньшей концентрацией исходных веществ, чем при +20°C (см. табл. 1).

Таблица 1. Образование полиакриламидных гелей из низкоконцентрированных водных растворов акриламида и МБА при +20 и -10°C [14].

Суммарная концентрация акриламида и МБА, г/дл	Соотношение [ААМ]/[МБА], моль/моль	Результат синтеза	
		+20°C	-10°C
1.0	50:1	Раствор	Криогель
1.0	40:1	Раствор	Криогель
1.0	30:1	Раствор	Криогель
1.0	20:1	Раствор	Криогель
1.0	10:1	Раствор	Криогель
2.0	50:1	Раствор	Криогель
2.0	40:1	Раствор	Криогель
2.0	30:1	Раствор	Криогель
2.0	20:1	Слабый гель	Криогель
2.0	10:1	Гель	Криогель

Способом регулирования микропористости в подобных криогелях может быть введение специального «молекулярного» порогена (например, олигоэтиленгликоля с ММ 1000Да [15]), который после протекания криополимеризации вымывается избытком растворителя. Это приводит к образованию в криогеле дополнительных пор определенного размера. Для формирования широкопористого материала используют вспенивающие агенты, что, зачастую, приводит к образованию некоторого количества замкнутых пор [16].

Для детального исследования морфологии криогелей используют световую микроскопию, а также сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию.

В морфологии криогелей можно изменять не только размер пор, но также их форму, что позволяет получить криогели с достаточно ориентированными макропорами [17]. Для получения криогеля с длинными капиллярными каналами (Рис. 2 б) можно использовать формамид, который кристаллизуется в виде длинных тонких игл. Хорошо видно, что форма пор полиакриламидного криогеля, полученного в замороженном формамиде, отличается от формы пор, полученных в других замороженных растворителях (Рис. 2 а и в).

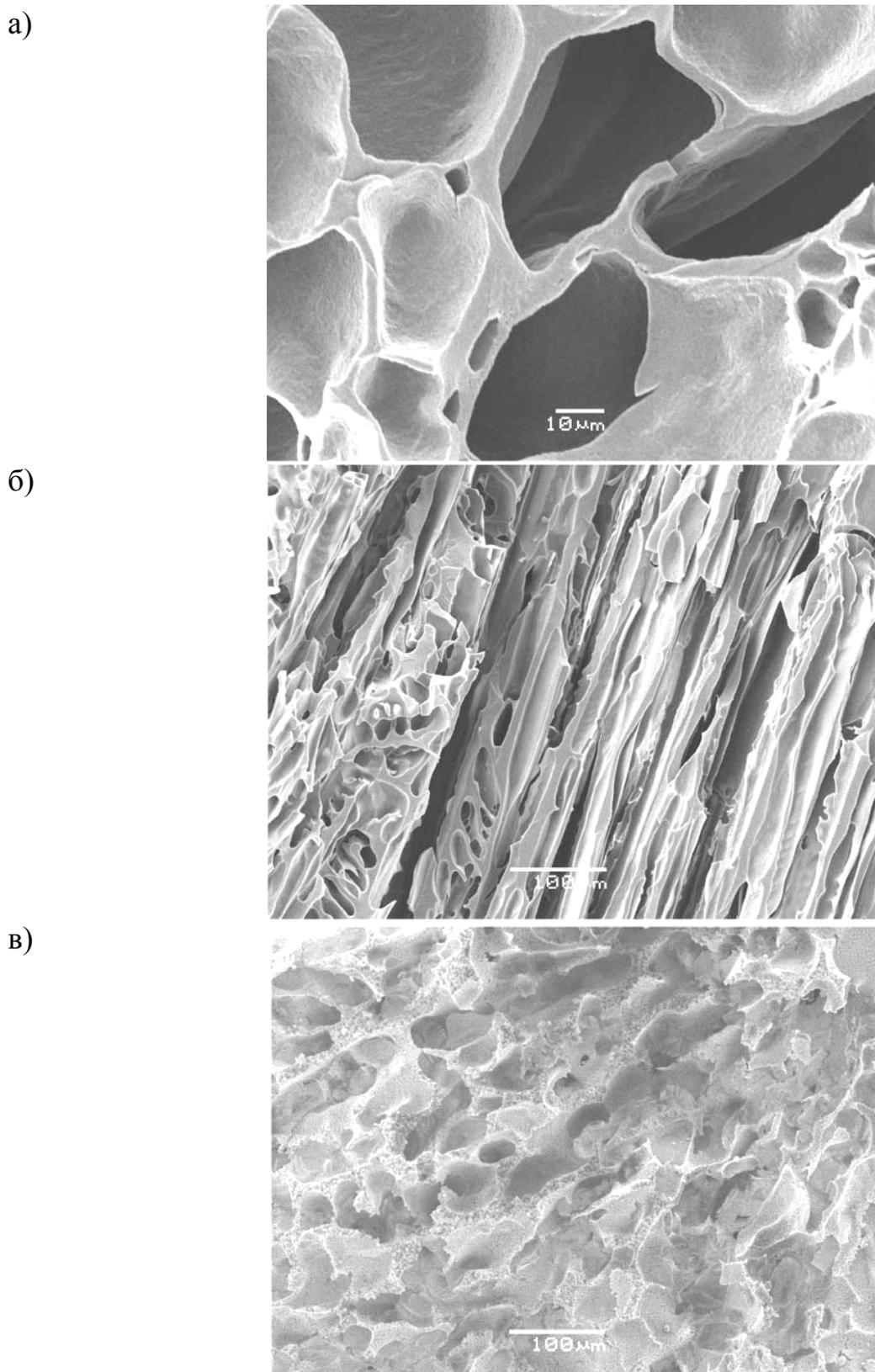


Рис. 2. Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) полиакриамидных криогелей полученных: (а) при -12°C в замороженной водной среде, (б) при -20°C в замороженном формаменте, в) при -20°C в замороженном диоксане [17].

В заключении можно сделать следующие выводы:

1. Криотропное гелеобразование происходит в объеме НЖМФ и относится к жидкофазным процессам.

2. Криогели обладают рядом уникальных свойств за счет специфического характера их макропористости, что делает их перспективными объектами с точки зрения биотехнологического применения.

3. Свойства криогелей определяются режимами и температурой криогенной обработки, концентрациями мономеров, сшивающего агента и инициаторов, типом растворителя, наличием или отсутствием других растворенных веществ или наполнителей.

4. Неизвестный ранее эффект образования сшитого геля.

При полимеризации ДМА в неглубоко замороженной водной среде в нашей лаборатории был обнаружен ранее неизвестный эффект образования сшитого полимерного геля вместо растворимых полимерных продуктов как это имело место в случае полимеризации того же мономера в неглубоко замороженном ФА [18, 19]. Сшитый гель, а точнее ПДМА-криогель (ПДМА-КГ), не растворялся в избытке растворителя (например, в воде, ацетоне, метаноле, этаноле, формамиде, N,N-диметилацетамиде, хлороформе, 1,4-диоксане, *m*-крезоле) как при комнатной температуре, так и при нагревании. Образование сшитого полимерного геля имело место в интервале отрицательных температур от -5 до -30°C и при различном соотношении мономера и инициаторов.

Схема полимеризации N,N-диметилакриламида представлена на рис 3:

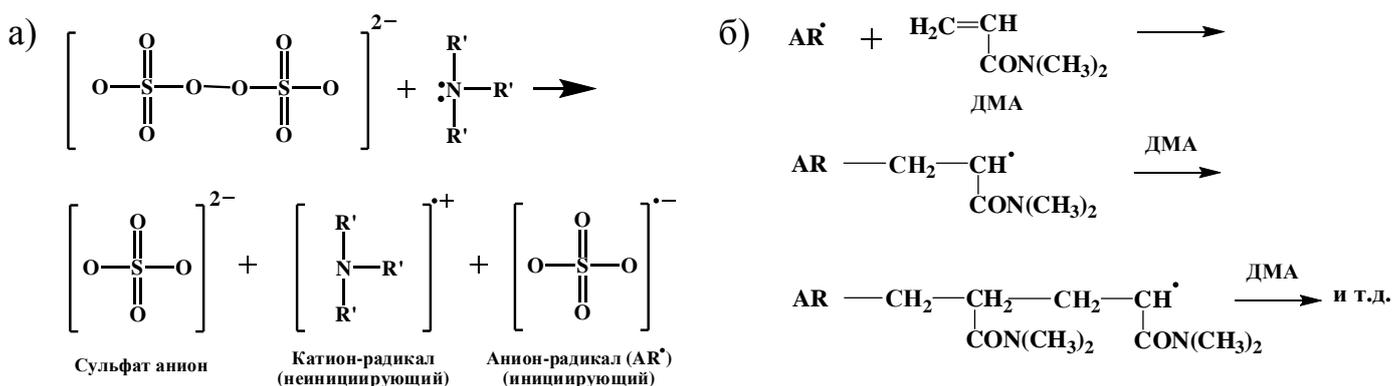


Рис. 3. Принципиальная схема инициирования радикальной полимеризации с помощью окислительно-восстановительной пары «персульфат-третичный амин»: (а) генерирование ион-радикалов, (б) взаимодействие анион-радикала с молекулой мономера и последующий рост полимерной цепи.

4.1 Изучение причин гелеобразования при криополимеризации ДМА в замороженной водной среде.

Формирование трехмерной сшитой сетки таких криогелей могло быть следствием побочных реакций из-за наличия каких-то примесей в исходной реакционной системе. Следует отметить, что чистота использованного в работе мономера (ДМА) была подтверждена методами ИК спектроскопии, ^1H и ^{13}C ЯМР и ВЭЖХ (степень чистоты 99,939%), что позволяет исключить возможность образования трехмерной структуры сшитого полимера за счет каких-то примесей в используемом в работе мономере. Также следует подчеркнуть, что образование геля свойственно только полимеризации ДМА в замороженной водной среде, тогда как в указанных условиях структурно-близкие акриловые мономеры дают линейные растворимые продукты.

Для выяснения химической природы гелеобразования при образовании ПДМА-криогелей были проведены исследования реакционной системы и продуктов криополимеризации методами ЯМР и ЭПР спектроскопии.

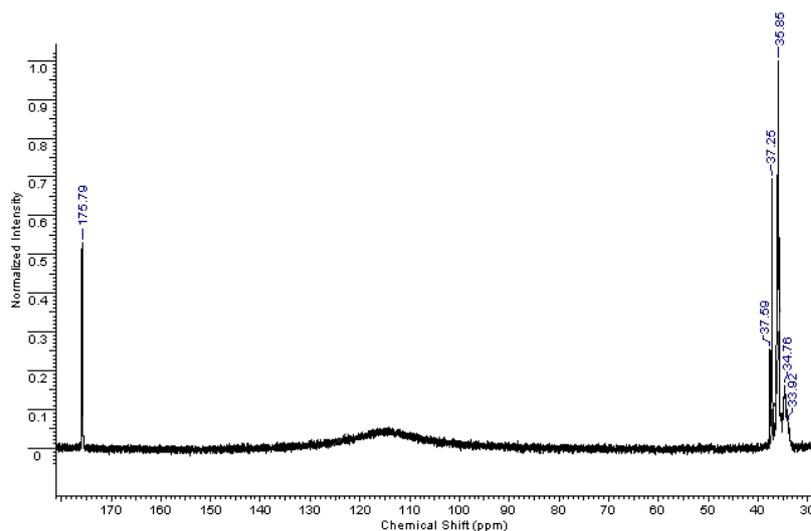


Рис.4. Спектр ЯМР ^{13}C растворимого ПДМА [19].

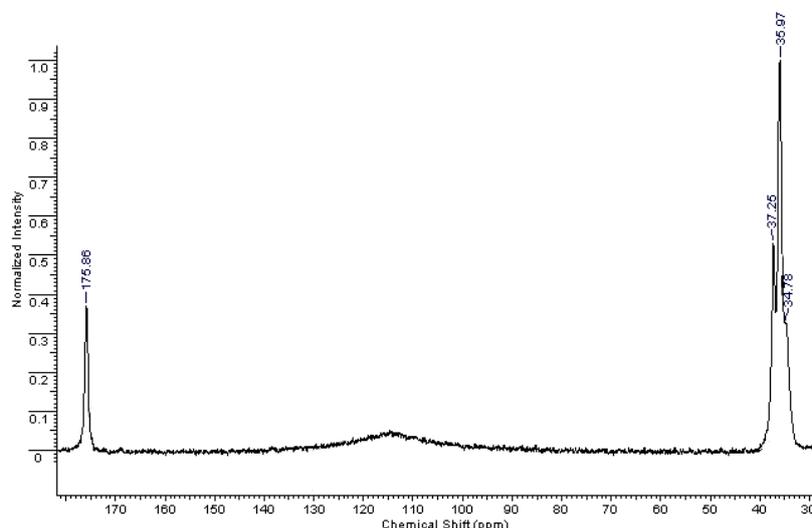


Рис.5. Спектр ЯМР ^{13}C нерастворимого ПДМА-КГ [19].

На рис.4 представлены спектры ^{13}C ЯМР линейного растворимого полимера и ПДМА-КГ полученного криополимеризацией 2.0 М раствора ДМА при -15°C (рис. 5). Сравнение спектров полимеров показывает отсутствие каких-либо сигналов (детектируемых на максимальной чувствительности прибора), относящихся к иным атомам углерода, чем те, сигналы которых присутствуют в спектре линейного полимера (рис. 4). Это, скорее всего, указывает на очень малое количество точек химической сшивки.

Помимо ЯМР исследований, полимеризационные процессы с участием ДМА были изучены с помощью ЭПР спектроскопии.

Многие свободные радикалы являются весьма неустойчивыми парамагнитными частицами, и их идентификация методом ЭПР возможна лишь в том случае, если их стационарная концентрация достаточно высока. В связи с низкой концентрацией короткоживущих радикалов в полимеризующейся системе был использован метод спиновых ловушек. Спиновыми ловушками называют химические соединения, образующие с короткоживущими парамагнитными центрами стабильные комплексы – спиновые аддукты, детектируемые по спектрам ЭПР. Спектры ЭПР подобных спиновых аддуктов несут информацию о строении генерируемых в системе свободных радикалов и позволяют получать данные о кинетике и механизмах протекающих свободно-радикальных реакций.

На основании этих данных можно заключить, что в исходной реакционной системе помимо основных радикалов AR^\cdot и 1 (Рис. 6) образуются как минимум еще два радикала 2 и 3. Эти радикалы, скорее всего, возникают при присоединении сульфат-анион-радикала к карбонильной группе ДМА [19].

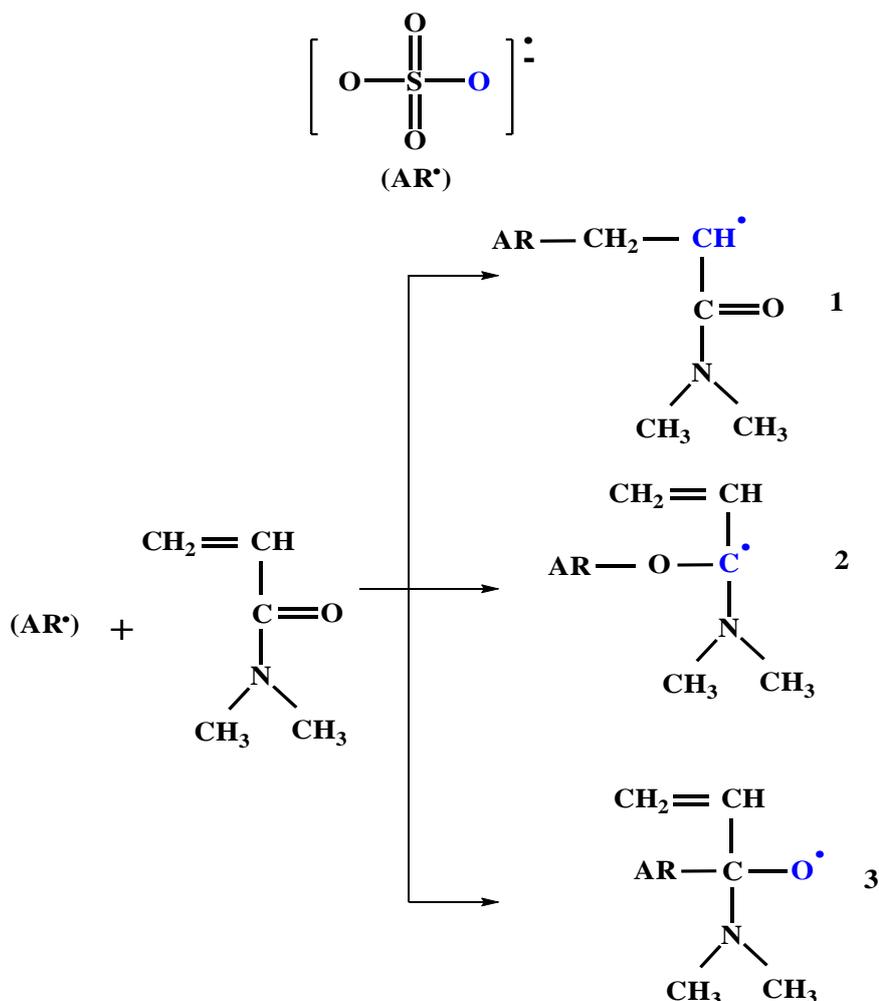


Рис.6. Строение радикалов, которые могут образовываться при иницировании полимеризации N,N-диметилакриламида [19].

Подводя итог, следует отметить, что к факторам, способствующим процессу гелеобразования, следует отнести: криоконцентрирование реагентов, отрицательные значения температуры процесса, использование в качестве растворителя воды и в качестве инициаторов – систему «персульфат – третичный амин».

5. Результаты и их обсуждение.

Результатами нашей работы является синтез сополимерных криогелей, обладающих высокой степенью набухания, то есть способных удерживать большое, по сравнению с собственным весом, количество воды.

5.1. Получение сшитого криогеля на основе ДМА.

Вначале работы нами была освоена методика получения ПДМА-КГ (см. экспериментальную часть).

В синтезе ПДМА-КГ был использован свежеперегнанный ДМА. Инициирование осуществлялось с помощью окислительно-восстановительной пары: ПСА и ТМЭД. Для синтеза ПДМА-КГ использовались концентрации инициаторов $[ТМЭД] = 8.0$ ммоль/л и $[ПСА] = 1.75$ ммоль/л. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду.

Концентрация мономера составляла 1.0 моль/л. Синтез криогеля проводился при $-15^{\circ}C$.

Выход ПДМА-КГ составил более 90%.

Степень набухания ПДМА-КГ, полученного при температуре $-15^{\circ}C$ из 1.0 М раствора мономера была равна 70 ± 15 г/г.

Полученный нами криогель представлен на рис. 7.



Рис. 7. Полидиметилакриламидный криогель.

5.2. Перекристаллизация *n*-стиролсульфоната натрия.

Поскольку из-за низкой растворимости в воде использованной в работе ССН (степень чистоты 80%) невозможно было получить сополимерные криогели, имеющие в составе 10 и 15% ССН, нами была проведена ее перекристаллизация в водно-ацетоновом растворе (см. экспериментальную часть).

Было обнаружено, что ССН медленно выпадает из раствора и образует мелкие кристаллы, которые затрудняют ее выделение.

На рис. 8 приведен спектр перекристаллизованного ССН.

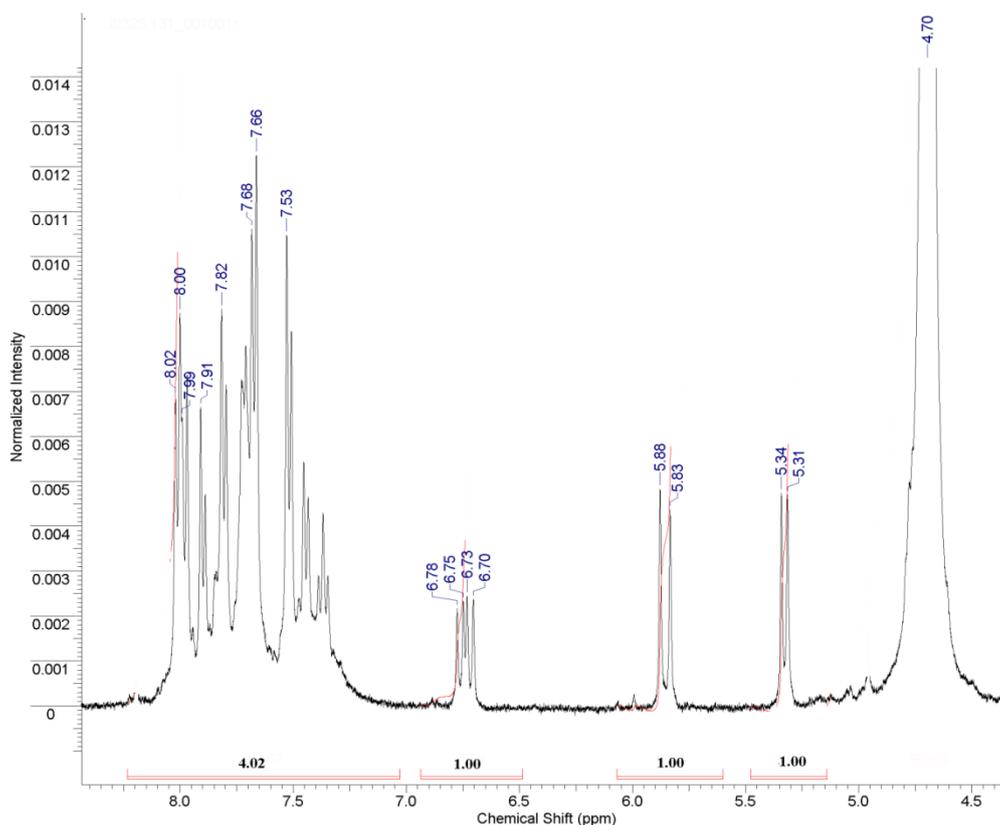


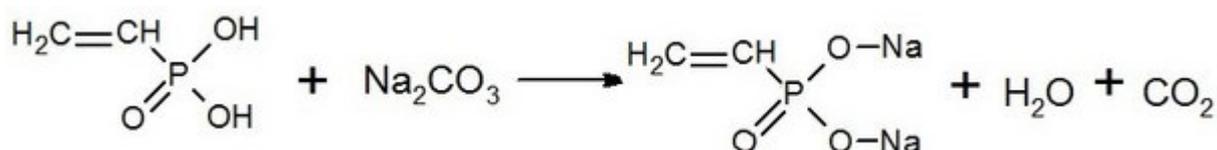
Рис. 8. Спектр ЯМР ^1H перекристаллизованного ССН.

5.3. Нейтрализация винилфосфоновой кислоты

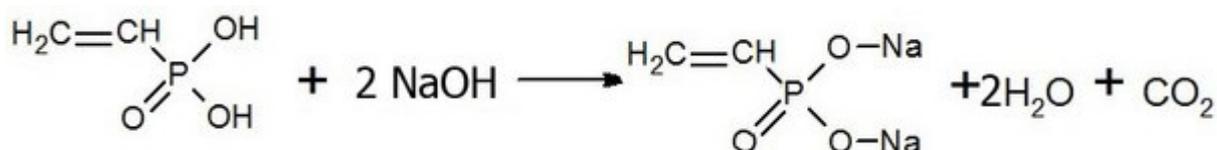
Поскольку для синтеза сополимерных криогелей необходимо было использовать натровую соль ВФК, то поэтому нами была проведена нейтрализация винилфосфоновой кислоты с помощью карбоната натрия и гидроксида натрия.

Было установлено, что для нейтрализации ВФК требуется 14-кратный (эквимольный) избыток карбоната натрия, в то время как гидроксида натрия необходим 2-кратный избыток.

Нейтрализация ВФК карбонатом натрия:



Нейтрализация ВФК гидроксидом натрия:



Таким образом, для получения сополимерных криогелей, ВФК была нейтрализована гидроксидом натрия непосредственно перед началом синтеза.

5.4. Сополимеризация N,N-диметилакриламида с ВФК и ССН

в замороженной водной среде и изучение свойств сшитых сополимеров.

В нашей работе была проведена сополимеризация ДМА при -15°C с такими мономерами, как натровая соль винилфосфоновой кислоты и *n*-стиролсульфонат натрия при различном их соотношении с ДМА. Представленные в табл. 2 криогели были **впервые** синтезированы в нашей лаборатории. Суммарная концентрация мономеров составляла 1.0 моль/л, концентрации инициаторов $[\text{ТМЭД}] = 8$ ммоль/л и $[\text{ПСА}] = 1.75$ ммоль/л.

Введение в состав полимера ионогенных групп в количестве 1-15 мольн. %, позволило увеличить степень набухания сшитых сополимеров на основе ДМА почти на порядок, по сравнению с гомо-ПДМА-КГ. Наибольшее значение степени набухания было найдено для сополимера ДМА с натровой солью ВФК (при содержании последней 15 мольн. %) и составило 860-900 г/г, или 86000-90000 об. %, что делает описанные полимерные гели весьма перспективными с практической точки зрения. В частности, столь большие значения степени набухания ПДМА-КГ и сополимеров на его основе открывают возможности для широкого практического использования их в качестве суперабсорбентов.

Суперабсорбенты – это слабо сшитые полимерные гидрофильные сетки, которые способны при набухании поглощать и удерживать огромные (с обычной точки зрения) количества как воды, так и водных растворов [20-23]. Потребность в использовании суперабсорбентов в сельском хозяйстве возрастает с каждым годом, также без них уже невозможно производить современные гигиенические изделия (такие как памперсы и женские прокладки). В последние годы найдены совершенно новые области применения различных суперабсорбентов, например, в качестве наполнителей бетонов, компонентов контактных линз, упаковочных материалов, сенсоров, сорбентов тяжелых металлов, в композиционных материалах и многое другое [20-].

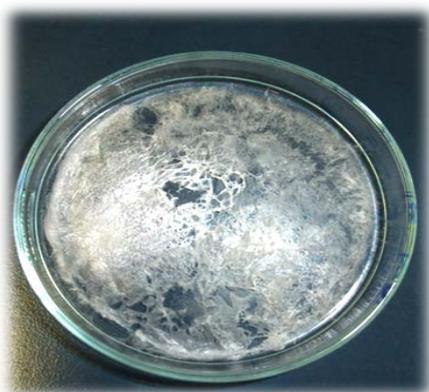
На рис 9. представлены фотографии криогеля на основе ДМА и натровой соли ВФК (при содержании последней 15 мольн. %) в сухом и набухом состоянии.

Обнаруженный феномен образования сшитого геля при полимеризации именно N,N-диметилакриламида в неглубоко замороженной водной среде позволяет получать сшитые полимерные сетки без добавления каких-либо сшивающих агентов. Введение в состав полимера других мономеров, содержащих гидрофильные незаряженные или ионогенные группы позволяет изменять степень набухания полимера в достаточно широком интервале.

Таблица 2. Степень набухания различных сшитых сополимеров ДМА.

Сомономер I		Сомономер II		Соотноше- ние I / II моль/моль	S, г/г
Название	Концентрация в исх. растворе, моль/л	Название	Концентрация в исх. растворе, моль/л		
ДМА	0,99	СН	0,01	1/99	121÷130
ДМА	0,95	СН	0,05	5/95	148÷158
ДМА	0,9	СН	0,1	10/90	Не образуется
ДМА	0,85	СН	0,15	15/85	Не образуется
ДМА	0,99	Натровая соль ВФК	0,01	1/99	95÷105
ДМА	0,95	Натровая соль ВФК	0,05	5/95	200-216
ДМА	0,9	Натровая соль ВФК	0,1	10/90	290-306
ДМА	0,85	Натровая соль ВФК	0,15	15/85	860-900

а)



б)

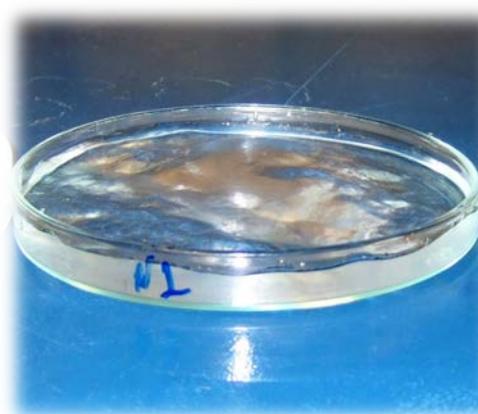


Рис. 9. Фотографии сшитого полимерного криогеля на основе ДМА и ВФК: (а) – сухой образец, (б) – криогель, набухший в воде. (Исходная концентрация в растворе ДМА 0,85 моль/л и ВФК 0,15 моль/л).

6. Планы и перспективы.

В дальнейшей работе планируется:

- усовершенствовать методику перекристаллизации ССН.
- провести криополимеризацию ДМА с перекристаллизованной ССН.
- определить выход и степень набухания полученных образцов.
- исследовать степень набухания сополимерных криогелей в солевом растворе и при нагрузке под давлением.

7. Экспериментальная часть.

7.1. Материалы.

В работе без дополнительной очистки использовали следующие вещества: N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, персульфат аммония, винилфосфовую кислоту (95%), (все "Aldrich", США), *n*-стироролсульфонат натрия (80%), дейтерированную воду (99,9% D₂O, Deutero GmbH, Германия), гидроокись натрия (чда), карбонат натрия (хч), ацетон (ч), бидистиллированная вода.

7.2 Методы исследования.

7.2.1. Вакуумная перегонка ДМА.

N,N-диметилакриламид ("Aldrich", США) очищали перегонкой в вакууме в токе сухого аргона, отбирая фракцию с $T_{\text{кип.}} = 41-43^{\circ}\text{C} / 2.8 \text{ мбар}$ (99,939% ДМА).

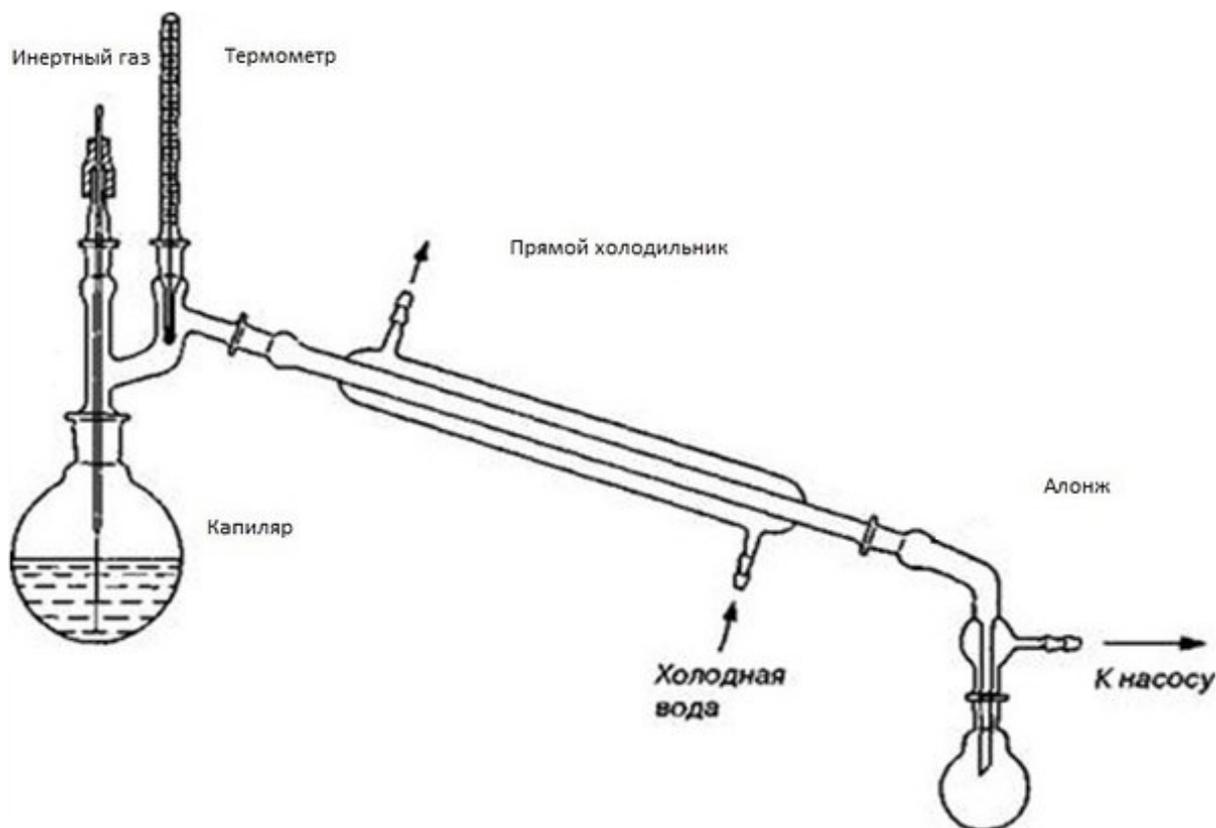


Рис.10. Схема вакуумной перегонки ДМА.

7.2.2. Нейтрализация ВФК.

К водному раствору ВФК добавляли раствор карбоната натрия или гидроксида натрия до тех пор, пока значение рН не будет равно 7.0.

рН среды определяли, с помощью отбора проб, универсальной индикаторной бумагой ().

7.2.3. Перекристаллизация ССН.

ССН (10 г) растворяли в 600 мл водно-ацетоновой смеси (вода:ацетон = 3:1) при кипении. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуре и переносили в холодильник. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, а маточный раствор упаривали на роторном испарителе. Выпавшие кристаллы ССН из маточного раствора были также отфильтрованы.

7.2.4. Синтез поли(N,N-диметилакриламида).

Для синтеза поли(N,N-диметилакриламида) мономер растворяли в бидистиллированной воде в концентрации 1.0 моль/л. Полученные растворы деаэрировали, барботируя аргон в течение 15 мин, затем реакционную массу охлаждали на водяной бане до 1-2°C (так как синтез проводили в водной среде) и вносили необходимое количество инициаторов (Рис. 11).

Далее плотно закрытую стеклянную пробирку с реакционной массой помещали в криостат на 24 часа, где происходила кристаллизация растворителя. Далее образец выдерживали в течение некоторого времени при заданной отрицательной температуре.

Криостат — устройство, с помощью которого рабочий объём поддерживается при низкой температуре за счёт постороннего источника холода.



Рис.11. Добавление инициаторов в исходный раствор.

7.2.5. Синтез сополимерных криогелей на основе ДМА с ВФК и ССН

Для синтеза сополимерных криогелей мономеры (ДМА, нейтрализованную ВФК или ССН) растворяли в бидистиллированной воде в суммарной концентрации 1.0 моль/л. Далее методику синтеза осуществляли согласно п. 7.2.4.

7.2.6. Очистка и выделение полимерных криогелей.

Синтезированный ПДМА-КГ и сшитые сополимерные криогели на основе ДМА промывали дистиллированной водой и высушивали лиофильно.

Лиофильная сушка заключалась в следующем:

предварительно взвешенные образцы криогелей помещались на чашки Петри и замораживались в морозильной камере. Далее замороженные образцы помещались в лиофильную установку, где высушивались при температуре ниже -50°C и давлении не выше 0,07 мбар.

Выход поли(N,N-диметилакриламида) (Y) рассчитывали по формуле:

$$Y = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{т}}} * 100\%,$$

где $m_{\text{т}}$ — теоретический выход ПДМА, г;

$m_{\text{пр}}$ —практический выход ПДМА, г.

7.2.7. Определение степени набухания образцов ПДМА-КГ.

В случае образования сшитых гелей степень их набухания (S) рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} * 100\%$$

где $m_{\text{сух}}$ — масса сухого полимера,

$m_{\text{наб}}$ — масса набухшего в воде криогеля.

7.2.8. ЯМР спектроскопия.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C были зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance™ 600 с рабочими частотами по ^1H 600.22 MHz и по ^{13}C 150.925 MHz

7.3. Оборудование.

Процессы полимеризации при отрицательных температурах осуществляли в камере прецизионного программируемого криостата Proline RP 1840 (“Lauda”, Германия). Высушивание полученных образцов поли(N,N-диметилакриламида) проводили с помощью сублимационной установки Alpha 1-2 LD plus (“Martin Christ”, Германия).



Рис.12. Криостат.

Выводы.

1. Освоена методика вакуумной перегонки мономера.
2. Подобраны условия нейтрализации ВФК.
3. Освоена методика синтеза криогелей на основе N,N-диметилакриламида.
4. Получены сополимерные криогели N,N-диметилакриламида с натровой солью винилсфосфоновой кислоты и *n*-стиролсульфонатом натрия.
5. Определена степень набухания в воде полученных криогелей.

Благодарности.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю Забориной О.Е. проф., д.х.н. Лозинскому В.И., Лобану О.И. и всем сотрудникам лаборатории криохимии (био)полимеров.

Черкун Н.В. за упаривание раствора ССН на роторном испарителе.

Стрелковой Т.В. за снятие ЯМР спектров.

Список использованной литературы.

1. Рогожин С.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Коршак В.В. Влияние замораживания растворов полимеризующихся мономеров на молекулярную массу образуемых полимеров. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 5. С. 1140-1143.
2. Butler A.R., Bruice T.C. Catalysis in water and ice. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 3. P. 313-319.
3. Butler A.R., Bruice T.C. Catalysis in water and ice. II. The reaction of thiolactones with morfoline in frozen system. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 19. P. 4104-4108.
4. Pincock R.E., Kiovsky T.E. Bimolecular reactions in frozen organic solutions. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 9. P. 2072-2073.
5. Pincock R.E., Kiovsky T.E. Kinetic of reactions in frozen solutions. // J. Chem. Educ. 1966. V. 43. № 7. P. 358-360.
6. Pincock R.E. Reactions in frozen systems. // Acc. Chem. Res. 1969. V. 2. № 4. P. 97-103.
7. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и область применения. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 559-585.
8. Лозинский В.И. Новое семейство макропористых и сверхмакропористых материалов биотехнологического назначения – полимерные криогели. // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 5. С. 996-1013.
9. Gusev D.G., Lozinsky V. I., Bakhmutov V.I. Study of cryostructurization of polymer system X. H- and H-NMR studies of the formation of crosslinked poly-acrylamide cryogels. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. №1. P. 49-55.
10. Kirsebom H., Rata G., Topgaard D., Mattiasson B., Galaev I.Y. In situ ¹H NMR studies of free radical cryopolymerization. // Polymer. 2008. V. 49. №18. P. 3855-3858.

11. Kirsebom H., Rata G., Topgaard D., Mattiasson B., Galaev I.Y. Mechanism of cryopolymerization: diffusion-controlled polymerization in a nonfrozen microphase. An NMR study. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. №14. P. 5208-5214.
12. Шур А.М. Высокмолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. 656 с.
13. Petrov P., Petrova E., Tsvetanov C.B. UV-assisted synthesis of super-macroporous polymer hydrogels. // *Polymer*. 2009. V. 50. №5. P. 1118-1123.
14. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение применение свойства. // Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХЭОС РАН. 1994.
15. Piskin K., Arca E., Piskin E. Radiopolymerized mixture of acrylic acid, methyl methacrylate, and polyethylene glycol as an enzyme support system. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1984. V. 10. №1-3. P. 73-79.
16. Chen J., Park K. Synthesis and characterization of superporous hydrogels composites. // *J. Contr. Release*. 2000. V. 65. №1. P. 73-82.
17. Plieva F.M., Karlsson M., Aguilar M.-R., Gomez D., Mikhalovsky S., Galaev I.Y. Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels. // *Soft Matter*, 2005, V. 1. №4. P. 303-309.
18. Лозинский В.И., Заборина О.Е. Способ получения сшитого гидрофильного полимера, проявляющего свойства суперабсорбента // Патент РФ 2011. № 2467017.
19. Заборина О.Е. Криополимеризация N,N-диметилакриламила в неглубоко замороженных водных и органических средах. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук.
20. Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K. Superabsorbent polymer materials: A Review. // *Iranian Polymer Journal*. 2008. V. 17. №6. P. 451-477.
21. Kazanskii K.S., Dubrovskii S.A. Chemistry and physics of "agricultural" hydrogels. // *Adv. Polym. Sci.* 1992. V. 104. P. 97-140.
22. Buchholz F.L., Graham A.T. Modern Superabsorbent Polymer Technology. Wiley-VCH. New York. Ch 1-7. 1998.
23. Buchholz F.L., Peppas N.A. Superabsorbent Polymers Science and Technology, ACS Symposium Series. American Chemical society. Washington, DC. Ch 2, 7, 8, 9. 1994.
24. Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H., Doroudiani S., Kabiri K. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials. // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. №21. P. 5711-5735.