

УДК 637.528

Влияние степени нейтрализации акриловой кислоты и связующего агента на оптические свойства полиакрилатных систем. Часть II*Д-р хим. наук А.П. Нечипоренко*, allanech2512@yandex.ru*д-р техн. наук М.В. Успенская*, mv_uspenskaya@mail.ru**И.В. Гредюхина, Л.В. Плотникова, Н.С. Балбекин***Университет ИТМО**191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

Методами инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИКСПВО), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) и терагерцевой (ТГц) спектроскопии исследовали влияние степени нейтрализации акриловой кислоты (0–100%) раствором 14 н NaOH и количества сшивающего агента МБАА (0,1 и 1,0%, масс.) на оптические свойства полиакрилата натрия. Сравнительное комплексное исследование спектральными методами и методом набухания растворов реакционных систем, сухих и набухших гидрогелей продуктов полимеризации подтвердило формирование двух структурно разных систем при синтезе сшитых полиакрилатных композиций. Определяющую роль при этом играет степень нейтрализации акриловой кислоты (АК). Переходной границей является наличие в реакционной системе 50–60% едкого нарта, предопределяющего минимум набухания образцов исследуемых серий и bathochromic сдвиг длинноволновой ветви глобального максимума в электронном спектре с увеличением поглощения серии полос средней интенсивности в диапазоне 250–350 нм. Методом ЭСДО показано, что набухание сухих измельченных образцов со степенью нейтрализации АК до 50% сопровождается коротковолновым сдвигом и резким снижением длинноволновой ветви глобальной полосы поглощения. Повышение набухания образцов, нейтрализованных свыше 60%, проявляется в гипсохромном смещении только максимума со стабилизацией поглощения дискретных полос в интервале 250–350 нм, что указывает на неучастие группы функционалов С=О во влагоабсорбционных процессах при набухании. Анализ данных, полученных методом ТГц спектроскопии, показал, что с повышением набухания образцов возрастает их показатель преломления, и подтвердил формирование в зависимости от степени нейтрализации АК двух систем, различающихся механизмом структурообразования.

Ключевые слова: акрилаты; полиакрилаты; набухание полиакрилатов; инфракрасная и электронная спектроскопия полиакрилатов.

DOI: 10.17586/2310-1164-2017-10-1-26-35

The impact of the acrylic acid neutralization degree and binding agent on the properties of polyacrylate systems. Part II*D.Sc. Alla P. Nechiporenko*, allanech2512@yandex.ru ,*D.Sc. Maya V. Uspenskaya*, mv_uspenskaya@mail.ru**Irina V. Gredyuhina, Lyudmila V. Plotnikova, Nikolay S. Balbekin***ITMO University**9, Lomonosov str., St. Petersburg, 191002, Russia*

Methods of infrared spectroscopy for frustrated total internal reflection (FTIR), electron spectroscopy of diffuse reflection (ESDO), and terahertz (THz) spectroscopy were used to analyze the influence of acrylic acid (0–100%) neutralization degree with 14 n NaOH solution and the amount of MBAA crosslinking agent (0.1 to 1.0%, wt.) on the optical properties of the sodium polyacrylate. A comprehensive comparative analysis of dry and swollen hydrogels of polymerization products by spectral methods and by the method of swelling solutions for reaction systems confirmed the possibility of two structurally different systems in the synthesis of the crosslinked polymer compositions. A crucial role is played by the degree of acrylic acid neutralization. The transition boundary is the presence of sodium hydroxide (50–60%) in the reaction system, which results in the low swelling of the investigated samples and bathochromic shift in the long-wave branch of the global maximum in the electronic spectrum with increasing absorption of the medium intensity series in the range of 250–350 nm. The use of ESDO method showed that the swelling of dry powdered samples with a degree of acrylic acid neutralization of to 50% is accompanied by a short-wavelength shift and a sharp decrease in the long-wave branch of global absorption bands. The increase in swelling of the samples neutralized over 60% can be seen

in hypochromic shift of the maximum only with the stabilization of discrete bands' absorption in the range of 250–350 nm, which indicates the absence of the C=O functional group in plagiarizing processes during the swelling. Analysis of the data obtained by THz-spectroscopy revealed that refractive index of the samples increases with their swelling, and confirmed the formation of two systems with different mechanism of structure formation depending on the acrylic acid neutralization degree.

Keywords: acrylates; polyacrylates; swelling of polyacrylates; infrared and electronic spectroscopy of polyacrylates.

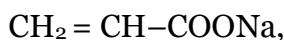
Введение

Ранее [1] было показано влияние степени нейтрализации акриловой кислоты на свойства продуктов полимеризации акрилата натрия в отсутствие сшивающего агента. В работах [2, 3] приведены данные влияния сшивающего агента при варьируемой степени нейтрализации акриловой кислоты на кислотность и набухание полиакрилата натрия. Результаты исследования показали, что по мере снижения кислотности реакционной среды меняется механизм структурообразования гидрогеля полиакрилата натрия. При этом последовательно формируются две структурно разные системы, переходной границей для которых является содержание 50–60% NaOH. Это проявляется в экстремальном характере кривых набухания, имеющих две четко дифференцированные полосы набухания.

Целью данной части работы являлось исследование влияния содержания нейтрализующего и сшивающего агентов на оптические свойства растворов реакционных систем, измельченных сухих и набухших гидрогелей продуктов полимеризации.

Объекты и методы исследования

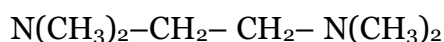
Объектами данного исследования являлись две серии растворов (дисперсий) реакционных систем, сухих и набухших измельченных гидрогелей продуктов полимеризации акрилата натрия



Полученных при разной степени нейтрализации (от 0 до 100%) акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ раствором 14 н NaOH в присутствии 0,1 и 1,0% (масс.) сшивающего агента N,N'-метиленабисакриламида (МББА):



Растворы реакционных систем готовились методом радикальной полимеризации [4, 5] по методике [6] с использованием фиксированного количества (по 30%, масс.) компонентов окислительно-восстановительного комплекса: тетраметилэтилендиамина



и персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, инициирующих процесс полимеризации. После высушивания в течение суток при температуре 45°C материалы измельчались на мельнице и диспергировались ситовым способом. Размер частиц рабочей фракции находился в интервале 0,315–0,150 мм.

До измельчения для сухих компактных образцов серии 1 (0,1% МББА) на экспериментальном макете терагерцевого спектрометра [7–9] в интервале частот от 6 до 50 см⁻¹ измерялись терагерцевые спектры и коэффициенты преломления, рассчитываемые методом терагерцевой голографии при прямом детектировании зависимости амплитуды электрического поля терагерцевого импульса от времени. Это позволило восстановить фазовые характеристики поля для каждой спектральной компоненты, и тем самым, рассчитать дисперсию показателя преломления исследуемых материалов.

Колебательные спектры растворов реакционных систем и сухих измельченных материалов исследовались методом ИК спектроскопии НПВО [10–12] на ИК-Фурье спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker в диапазоне частот 4000–600 см⁻¹. Электронные спектры диффузного отражения [13] изучаемых объектов получали на спектрофотометре Specord M-200 (AIZ Engineering GmbH, Germany) относительно эталона Spectrolon в диапазоне длин волн 200–700 нм с компьютерной обработкой данных в координатах $A = f(\lambda)$, где A – поглощение, а λ – длина волны в нанометрах (нм). При снятии спектров ЭСДО растворов реакционных смесей и набухших гидрогелей образцов использован вкладыш для кюветы из фторопласта. Фотоснимки сухих и набухших гидрогелей получали на микроскопе МИК Мед-1 (ЛОМО) с увеличением – 90.

Результаты и их обсуждение

На рисунках 1–4 приведены ИК спектры растворов реакционных систем и сухих измельченных гидрогелей образцов сокращенных (для облегчения восприятия) серий I и II, содержащих соответственно по 0,1 и 1,0% связующего агента МБАА в зависимости от степени нейтрализации акриловой кислоты. Общий вид спектральных кривых, приведенных на рисунках 1 и 2, позволяет отметить увеличение глобального высокочастотного максимума 3386 см^{-1} (показано стрелкой) со сдвигом его в положение 3393 см^{-1} с увеличением содержания щелочи в реакционной системе. В состав данной полосы поглощения входят колебания $-\text{NH}_n$ -группировок всех технологических компонентов их содержащих, гидроксильных групп АК и молекул воды, связанных водородной связью с ее карбонилами и карбонильными группировками полиакрилата натрия.

В нашем случае наибольший интерес представляет интервал $1740\text{--}1540\text{ см}^{-1}$, где возможно характеристичное поглощение карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$). Для исследуемых серий растворов это две четко выраженные стабильные полосы: 1692 см^{-1} (карбонил карбоксильной группы АК), расположенная на спаде левой ветви полосы деформационных колебаний OH -групп воды (1637 см^{-1}), и хорошо дифференцированная полоса 1545 см^{-1} (карбонил карбоксилатной группы полиакрилата натрия). Следует отметить отсутствие последней в спектрах образцов обеих серий, не содержащих щелочи, и ее рост по мере увеличения степени нейтрализации АК. При этом интенсивность полосы 1692 см^{-1} закономерно падает в обоих случаях.

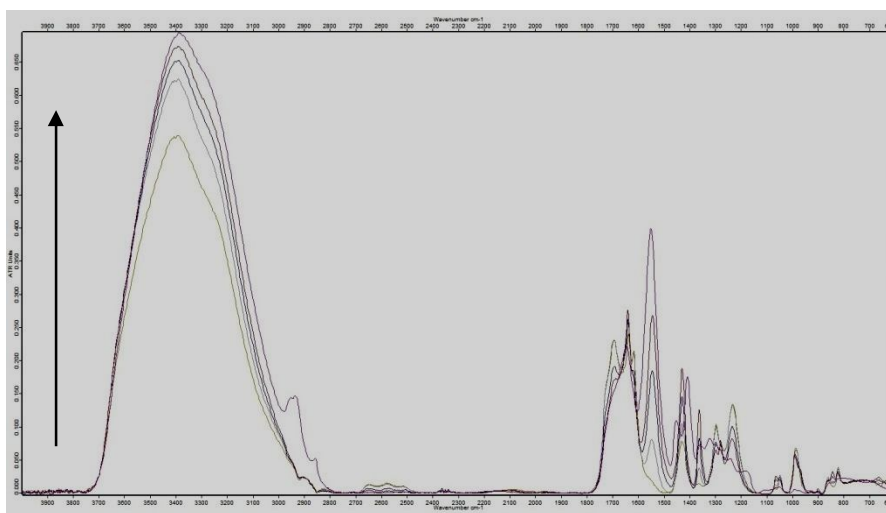


Рисунок 1 – ИК спектры растворов реакционных систем серии I (0,1 % МБАА):
1 – 0; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 90% (масс.) NaOH

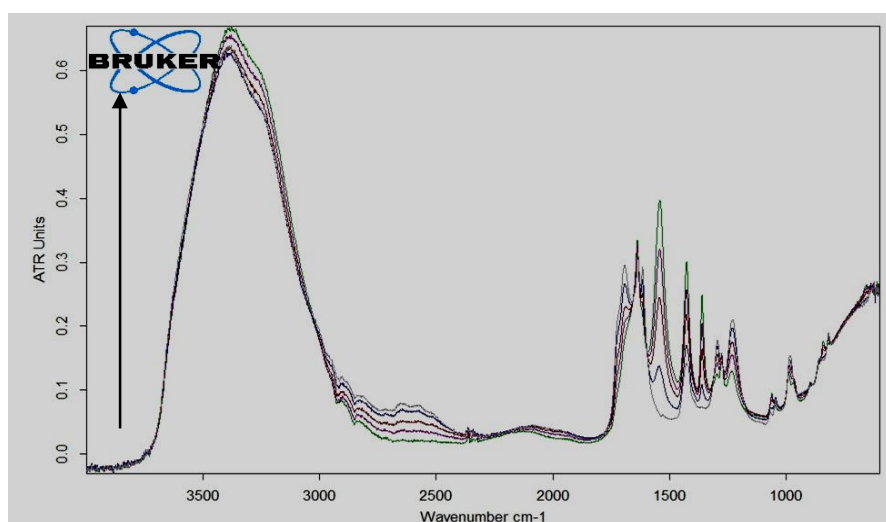


Рисунок 2 – ИК спектры растворов реакционных систем серии II (1,0 % МБАА):
1 – 0; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 90 % (масс.) NaOH

Характер кривых, приведенных на рисунках 3 и 4, говорит о том, что влияние связующего МБАА и его содержания в растворах реакционных смесей заметнее проявляется в спектральных характеристиках сухих измельченных образцов гидрогелей. Прежде всего, надо отметить высокочастотное смещение обеих карбонильных полос по сравнению с растворами в положение 1731 см^{-1} (для АК) и $1549\text{--}1559\text{ см}^{-1}$ (для полиакрилата). Кроме того, для образцов серии I (рисунок 3) с увеличением нейтрализующего агента четко просматривается формирование дублета – расщепление полосы 1731 см^{-1} с образованием второго максимума при 1692 см^{-1} и изменением соотношения их интенсивности в составе полосы. Это явление отсутствует в спектрах образцов второй серии, но здесь заметно выражен дублет деформационных колебаний ОН-групп молекул воды, что может указывать на ее связь с энергетически разными карбонильными группами. Однако в спектрах образцов обеих серий, не содержащих щелочи, заметна полоса карбоксилатных карбонильных группировок.

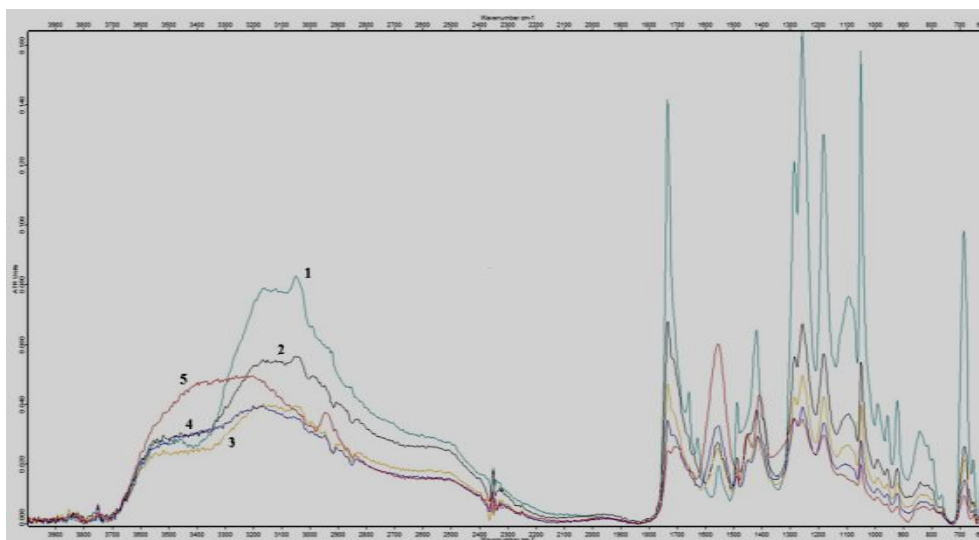


Рисунок 3 – ИК спектры сухих измельченных гидрогелей серии I (0,1 % МБАА):
1 – 0; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 90 % (масс.) NaOH

В ИК спектрах поверхности сухих гидрогелей просматриваются идентифицированные полосы поглощения NH_n -группировок технологических компонентов – ТМЭД и МБАА, содержание которых убывает с увеличением степени нейтрализации АК и количества продукта ее нейтрализации – полиакрилата натрия.

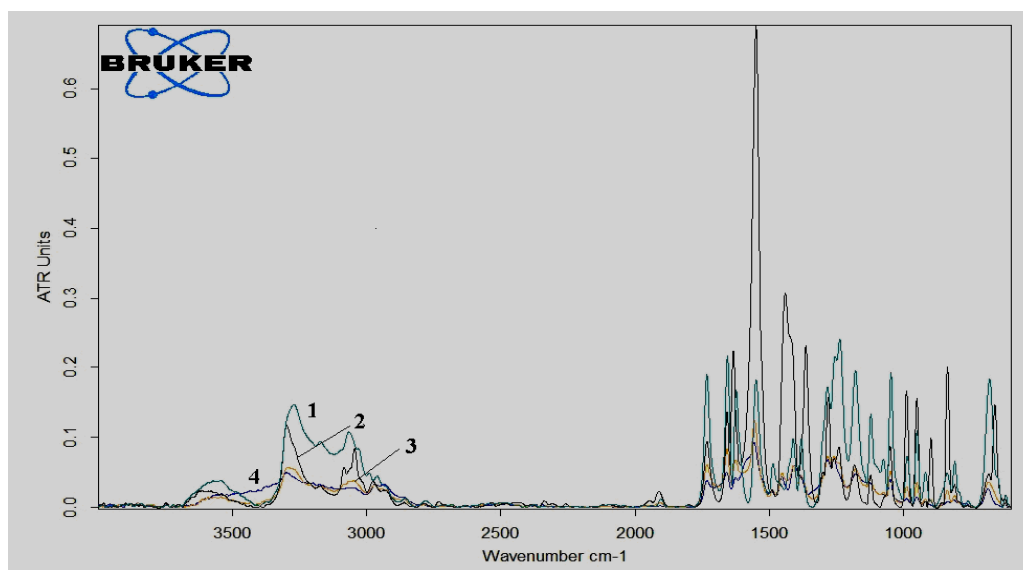
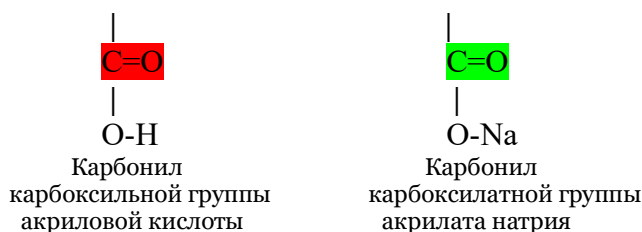
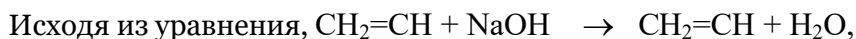


Рисунок 4 – ИК спектры сухих измельченных гидрогелей серии II (1,0 % МБАА):
1 – 0; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 70 % (масс.) NaOH



при варьировании степени нейтрализации АК раствором едкого натра в системе меняется соотношение остаточной АК и образовавшегося акрилата натрия, карбонильные группировки (C=O) которых являются характеристичными функционалами для данных соединений. Изменение соотношения основных компонентов в процессе синтеза неизбежно должно отразиться на степени сшивки, структурных характеристиках полимерной сетки, набухаемости образцов и плотности набухших гидрогелей.

Кривые изменения интенсивности полос поглощения 1 и 2, приведенные на рисунке 5 для растворов реакционных систем серий I и II, показывают в обоих случаях прирост содержания карбонил карбоксилата и их снижение в составе карбоксильных групп акриловой кислоты с увеличением степени ее нейтрализации. Однако характер кривых $A = f(\%, \text{NaOH})$, описывающих изменение поглощения карбонильных группировок полиакрилата натрия в сухих образцах гидрогелей существенно и неоднозначно изменяется для обеих серий.

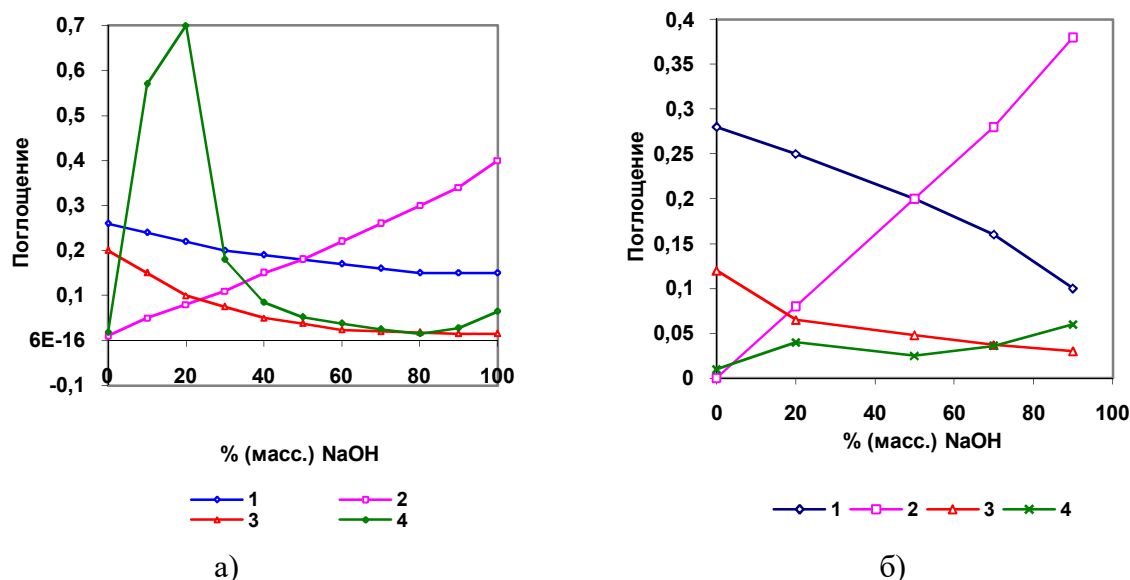
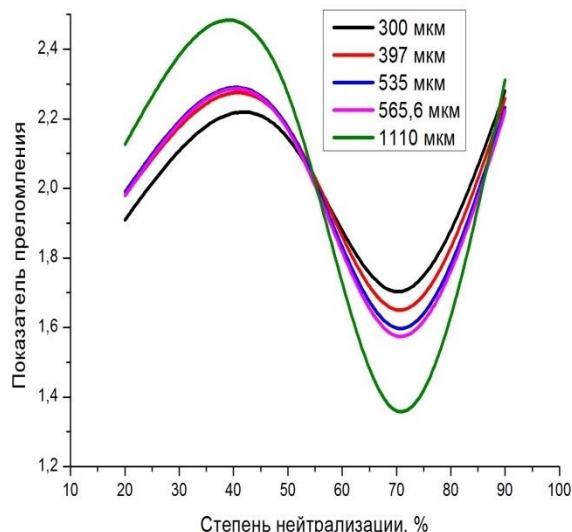
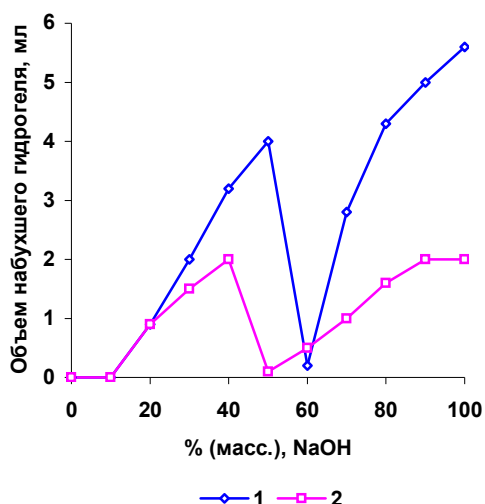


Рисунок 5 – Изменение интенсивности полос поглощения карбонила карбоксильной (1, 3) и карбоксилатной (2, 4) групп в растворах реакционных систем (1, 2) и сухих измельченных сшитых гидрогелях (3, 4) полиакрилата натрия: а) – 1,0%, б) 0,1%; МБАА 1 – 1692 см⁻¹; 2, 4 – 1553 см⁻¹; 3 – 1731 см⁻¹

Сопоставление кривых поглощения (4), приведенных на фрагментах «а» и «б» рисунка 5, показывает, что с увеличением степени нейтрализации АК до 50% NaOH, независимо от содержания связующего агента МБАА, на поверхности сухих гидрогелей экстремально возрастает количество –COO–-группировок с максимумами, отвечающими 20%-ному содержанию щелочи. Однако для образцов серии I (0,1% МБАА) оно существенно ниже. Минимумы на кривых поглощения приходятся на 50 (серия I) и 80% (серия II) NaOH в системе. По достижении минимума наблюдается небольшой прирост поглощения для образцов обеих серий. Существенные различия в поглощении COO–групп образцов двух рассматриваемых серий может быть объяснено более высоким содержанием связующего агента в полимерных композициях серии II, имеющего в структуре молекулы двойной фрагмент (–NHCO–), избыточное содержания которого приводит к снижению набухания и показателя преломления.

Исследование набухания образцов (рисунок 6,а) показало, что кривая набухания образцов серии II (1,0% МБАА) расположена заметно ниже со смещением отрицательного экстремума в область 50% NaOH. Следует отметить – максимумы на кривых набухания соответствуют точкам перегиба на кривых поглощения карбоксилатных карбонил – 50 (серия I) и 40% (серия II) NaOH.

Антибатный характер изменения степени набухания и содержания карбоксилатных карбонильных групп может указывать на их частичное неучастие во влагоабсорбционных процессах.



а)

б)

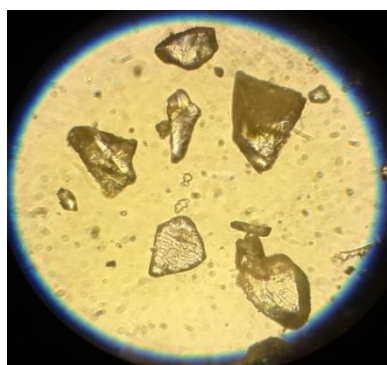
Рисунок 6 – Влияние степени нейтрализации акриловой кислоты:

а) на набухание сухих измельченных сырых образцов гидрогелей полиакрилата: 1 – 0,1; 2 – 1,0 % (масс.) МБАА;

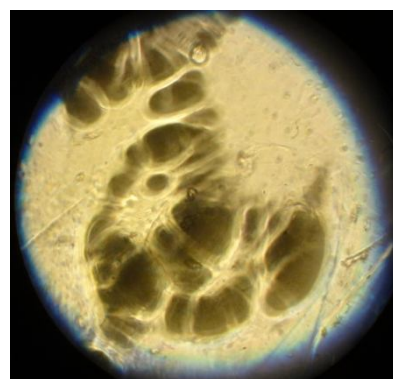
б) на показатель преломления сухих компактных гидрогелей полиакрилата натрия серии I (0,1 % МБАА)

Исследование методом ТГц-спектроскопии [9] (рисунок 6,б) образцов серии I показало, что характер кривой (1) набухания (рисунок 6,а) измельченных гидрогелей (рисунки 7,а и б) аналогичен характеру зависимостей показателя преломления $n = f(\%, \text{NaOH})$ при разных длинах волн для компактных (не измельченных) образцов (рисунки 7,в и г) при варьировании степени нейтрализации акриловой кислоты в реакционных смесях. Повышение набухаемости образцов сухих гидрогелей по мере снижения содержания на их поверхности $-\text{COO}^-$ групп сопровождается увеличением показателя преломления.

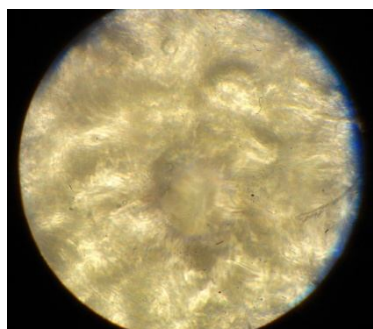
На рисунке 7,д показан запolyмеризовавшийся при комнатной температуре раствор реакционной смеси и поверхность его среза («е») под микроскопом. Остальные образцы реакционных смесей серии I представляли растворы.



а)



б)



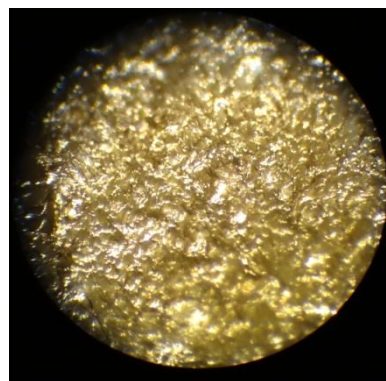
в)



г)



д)



е)

Рисунок 7 – Внешний вид образца гидрогеля (90% NaOH; 0,1% МБАА) на разных этапах исследования: измельченный сухой (а) и набухший (б); компактный (в) и его поверхность (г); запolyмеризовавшийся раствор (д) и поверхность его среза (е)

Методом ЭСДО исследовались растворы реакционных смесей до сушки, сухие и набухшие гидрогели. ИК спектры набухших гидрогелей получить не удалось. Спектры всех образцов представлены спектром абсорбированной дистиллированной воды, маскирующей функциональные группировки [1]. Снятию электронных спектров вода не мешает, так как ее полоса поглощения находится в области вакуумного ультрафиолета (~180 нм). На рисунках 8 и 9 приведены электронные спектры для выборки образцов из серий I и II.

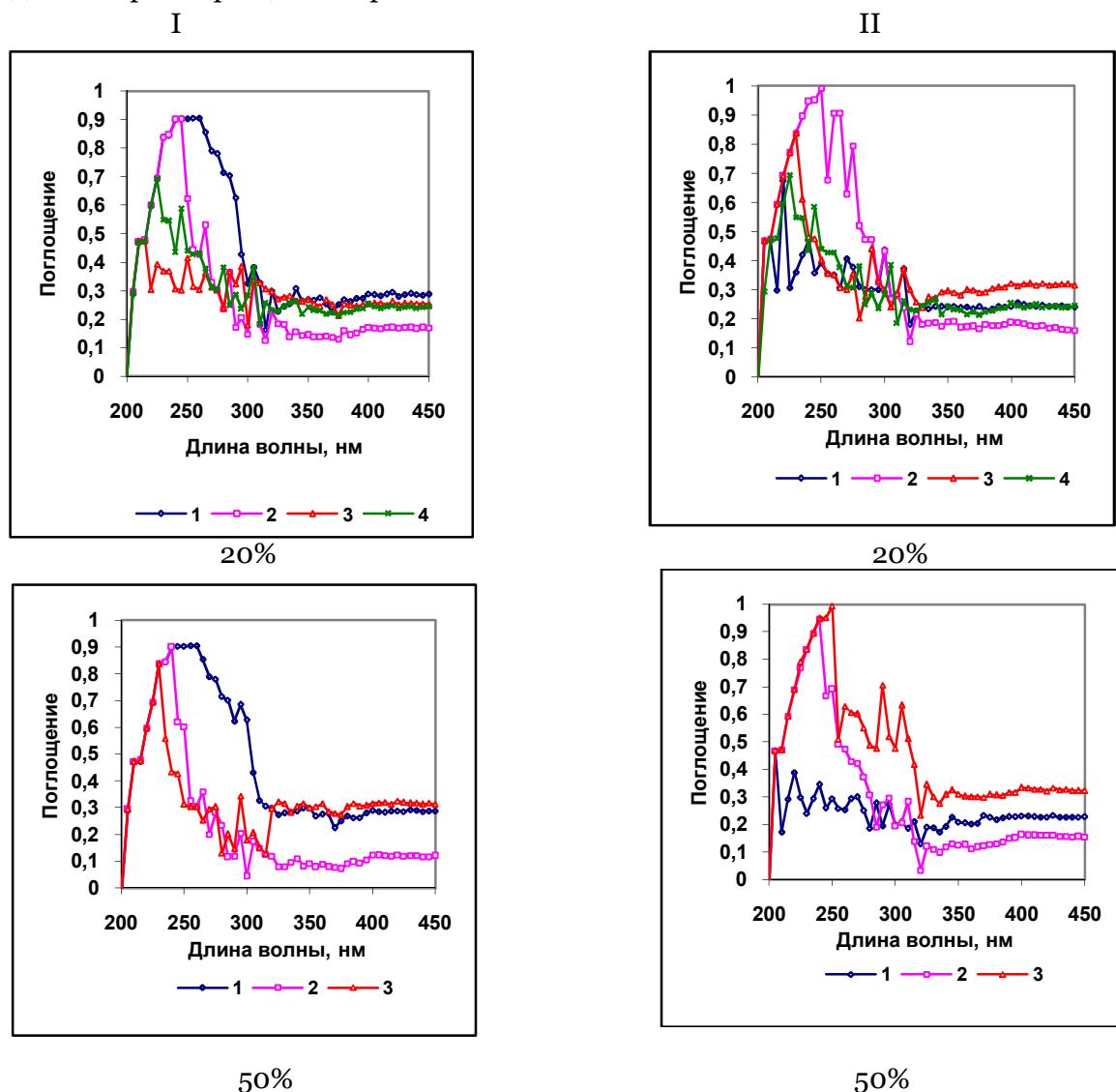


Рисунок 8 – Электронные спектры поглощения растворов реакционных систем (1), сухих (2) и набухших (3) гидрогелей полиакрилата натрия серий I и II при 20 и 50 %-ной нейтрализации акриловой кислоты

Первое на что следует обратить внимание, это резкое общее различие в рисунке спектров ЭСДО растворов для рассматриваемых образцов обеих серий (кривые 1). Низко лежащие кривые поглощения растворов серии II говорят об их реструктуризации избыточным содержанием связующего агента. Спектры сухих образцов гидрогелей (кривые 2) серии II батохромно сдвинуты относительно спектров образцов серии I, что говорит о более высоком содержании С=О-группировок на их поверхности. По мере увеличения содержания щелочи в реакционных смесях величина относительного батохромного сдвига убывает и стабилизирует поглощение прогрессии полос в области 300 нм. При этом спектры образцов серии I в данном диапазоне длин волн резко уходят вниз, что указывает на снижение содержания С=О-групп на поверхности сухих гидрогелей.

Известно [14–16], что образование карбонильными группировками водородной связи приводит к гипсохромному сдвигу и снижению интенсивности их полос поглощения. Это заметно проявляется в спектрах образцов (20% NaOH) набухших гидрогелей (кривые 3) обеих серий по сравнению со спектрами их сухих композиций (кривые 2), которым отвечают максимумы поглощения в ИК спектрах (рисунок 5).

Кривые поглощения акриловой кислоты (4), приведенные на рисунке 8 для сравнения, говорят о том, что содержание 0,1% МБАА (серия I) в растворе 20%-ной щелочи недостаточно для сохранения структуры гидрогеля при набухании. Повышение степени нейтрализации (I – 50%) приводит к формированию узкого максимума при 240 нм, уменьшению гипсохромного сдвига и снижению степени набухания.

Обращает на себя внимание, что минимумам на кривых набухания рисунка 6 (60% – серия I и 50% NaOH – серия II) отвечает батохромный сдвиг правой ветви глобальных максимумов поглощения в спектрах ЭСДО набухших гидрогелей (кривые 3 на рисунках 8 и 9) и резкий подъем спектров в области 250–350 нм. Это указывает на отсутствие влагоабсорбционного процесса по функциональным группировкам в достаточно широком энергетическом диапазоне.

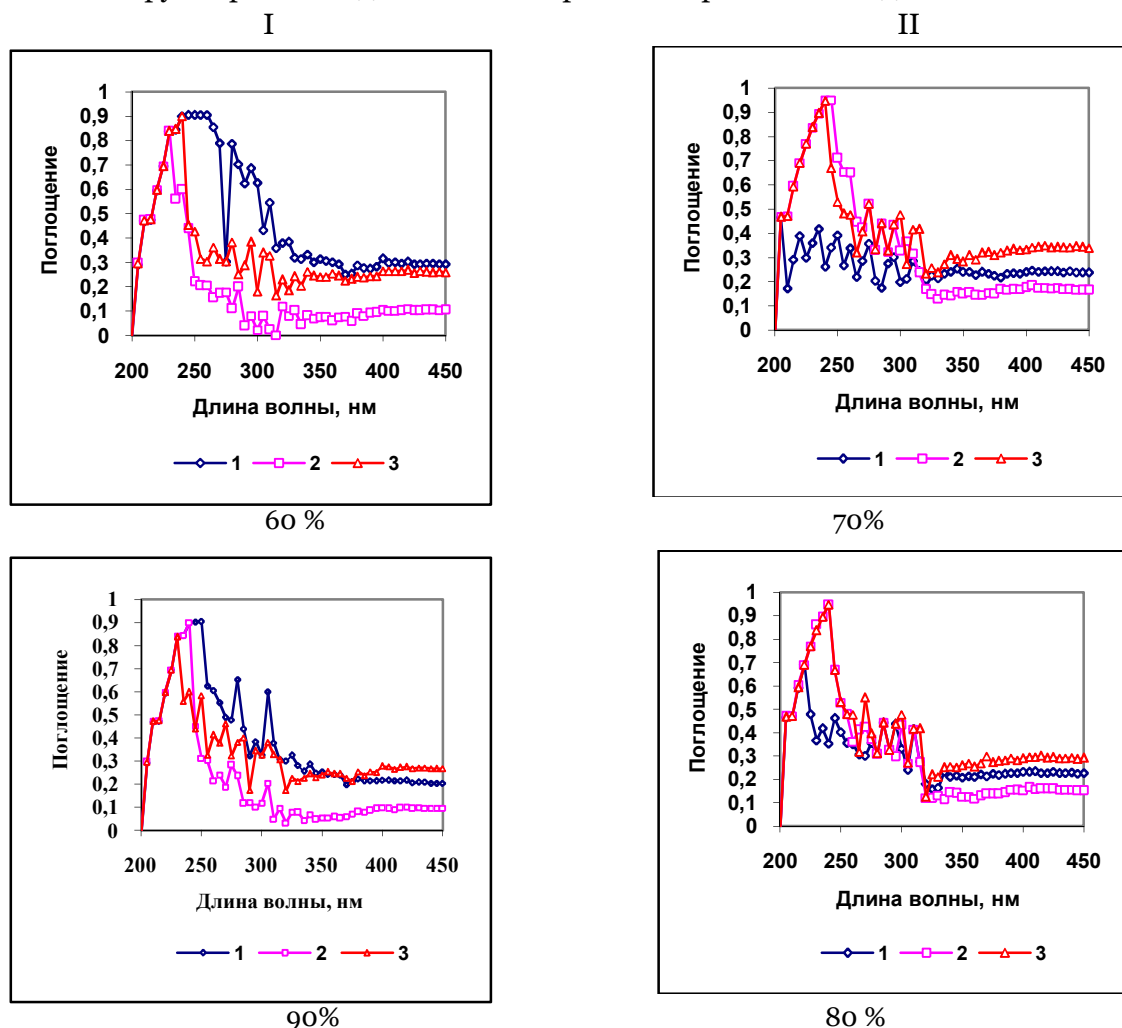


Рисунок 9 – Электронные спектры поглощения растворов реакционных систем (1), сухих (2) и набухших (3) гидрогелей полиакрилата натрия серий I и II при 60–90 %-ной нейтрализации акриловой кислоты

С повышением содержания щелочи в спектрах гидрогелей набухших образцов обеих серий отмечен небольшой гипсохромный сдвиг максимумов 240 и 250 нм. Следует отметить практически полное совпадение спектров сухого и набухшего гидрогелей для образца серии II, нейтрализованного на 80%. Эта точка отвечает второму перегибу на кривой 4 рисунка 5,а.

Выводы

Методом ИКС НПВО показано, что независимо от содержания связующего агента МБАА при варьировании степени нейтрализации акриловой кислоты в растворах реакционных систем наблюдается линейное увеличение интенсивности полос поглощения карбонильных группировок акрилата натрия и снижение поглощения карбониллов в составе карбоксильных групп АК. Для сухих измельченных гидрогелей при линейном снижении количества С=О-группировок АК зависимости для карбоксилатных карбонильных функционалов носят экстремальный характер с максимумами для образцов, нейтрализованных на 20%. Причем интенсивность полос поглощения возрастает с увеличением количества связующего, в структуре молекулы которого присутствует удвоенный фрагмент –NHCO–.

Исследование методом ЭСДО позволило отметить, что набухание измельченных гидрогелей полиакрилата натрия сопровождается коротковолновым сдвигом и снижением правой ветви глобального максимума. Напротив, батохромное смещение максимума и подъем его правой ветви отвечает минимуму набухания для образцов с 50–60% степенью нейтрализации акриловой кислоты. Дальнейшее повышение содержания нейтрализующего агента снова приводит к увеличению набухания, которое в электронных спектрах проявляется в гипсохромном сдвиге только максимума при 240–250 нм.

Результаты исследования методами ТГц-спектроскопии и микроскопии также показали экстремальное изменение коэффициента преломления и плотности образцов гидрогелей при варьировании степени нейтрализации акриловой кислоты, указывая на наличие в рассматриваемом ряду образцов двух структурно разных композиций полиакрилата.

Комплексное исследование, проведенное методами ИКС НПВО и ЭСДО и составившее новизну работы, показало возможность контроля структурообразования для создания гидрогелей на основе полиакрилата с регулируемой однородностью, плотностью и степенью набухания, что является существенным при их использовании в качестве загустителей, стабилизаторов, связующих, влагоудерживающих сорбентов в различных отраслях пищевой промышленности.

Литература

1. Нечипоренко А.П., Успенская М.В., Гредюхина И.В., Плотникова Л.В. Влияние связующего агента на свойства полиакрилатных систем. Часть I // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2016. № 4. С. 40–49.
2. Нечипоренко А.П., Успенская М.В., Кондратьева Н.Е., Бикбулатова А.Р., Гредюхина И.В. Оптические и кислотные свойства гелеобразующих пищевых добавок на основе акрилатов // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2016. № 1. С. 24–36.
3. Нечипоренко А.П., Успенская М.В., Гредюхина И.В., Плотникова Л.В. Влияние степени нейтрализации акриловой кислоты на оптические свойства, гелеобразование и набухание продуктов полимеризации акрилата натрия // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2016. № 2. С. 21–31.
4. Georges V., Kazmeier H. Free Radical Polymerization. *Macromolecules*. 1993, V. 26, p. 5316.
5. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами. Нижний Новгород: НГУ, 2010. 48 с.
6. 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.
7. Petrov N.V., Kulya M.S., Tsupkin A.N., Bepalov V.G., Gorodetsky, A. Application of Terahertz Pulse Time-Domain Holography for Phase Imaging. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. 2016, V. 6, no. 3, pp. 464–472.
8. Balbekin N.S., Kulya M.S., Rogov P.I., Petrov N.V. The modeling peculiarities of diffractive propagation of the broadband terahertz two-dimensional field. *Physics Procedia*. 2015, V. 73, pp. 49–53.
9. Kulya M.S., Balbekin N.S., Gredyhina I.V., Uspenskaya M.V., Nechiporenko A.P., Petrov N.V. Computation terahertz imaging with dispersive objects on example of sodium polyacrylate. *J. Modern Optics*, 2016, July 8, pp. 1–7.
10. Stuart B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. N.–Y., Wiley, 2004, 242 p.

11. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 55 с.
12. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: МГУ, 2012. 22 с.
13. Кириллов В.В., Нечипоренко А.П. Современные спектральные методы анализа, используемые в пищевой промышленности: учебн. пособие. СПб.: СПбГУНиПТ, 2006. 99 с.
14. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Электронная спектроскопия органических соединений. СПб.: СПбЛТА, 2011. 43 с.
15. Сverdlova O.V. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. 248 с.
16. Nechiporenko A.P., Uspenskaya M.V., Volkova K.V., Motovilov V.V., Olekhnovich R.O. Cross-linked acrylic hydrogels research using ESDR. *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX* (book of abstracts), Figueira da Foz, Portugal, 30 Aug – 3 Sept. 2015, OP28, P.73.

References

1. Nechiporenko A.P., Uspenskaya M.V., Gredukhina I.V., Plotnikova L.V. Vliyanie svyazuyushchego agenta na svoystva poliakrilatnykh sistem. Chast' I [The influence of coupling agent on the properties of polyacrylate systems. Part I]. *Scientific journal NIU ITMO. Series: Processes and Food Production Equipment*. 2016, no. 4, pp. 40–49.
2. Nechiporenko A.P., Uspenskaya M.V., Kondrat'eva N.E., Bikbulatova A.R., Gredukhina I.V. Opticheskie i kislotnye svoystva geleobrazuyushchikh pishchevykh dobavok na osnove akrilatov [Optical properties of gel-forming food additives on the basis of acrylates]. *Scientific journal NIU ITMO. Series: Processes and Food Production Equipment*. 2016, no. 1, pp. 24–36.
3. Nechiporenko A.P., Uspenskaya M.V., Gredukhina I.V., Plotnikova L.V. Vliyanie stepeni neutralizatsii akrilovoi kisloty na opticheskie svoystva, geleobrazovanie i nabukhanie produktov polimerizatsii akrilata natriya [The impact of the degree of neutralization of acrylic acid on the optical properties of gelation and swelling of the products of polymerization of sodium acrylate]. *Scientific journal NIU ITMO. Series: Processes and Food Production Equipment*. 2016, no. 2, pp. 21–31.
4. Georges V., Kazmeier H. Free Radical Polymerization. *Macromolecules*. 1993, V. 26, p. 5316.
5. Grishin D.F., Grishin I.D. *Sovremennyye metody kontroliruemoi radikal'noi polimerizatsii dlya polucheniya novykh materialov s zadannymi svoystvami* [Modern methods of controlled radical polymerization to obtain new materials with desired properties]. Nizhnii Novgorod: NGU, 2010. 48 p.
6. Uspenskaya M.V., Sirotinkin N.V., Gorskii V.A., Goloshchapov Yu.G. Kompozitsii na osnove akrilatnykh sopolimerov i fullerenov [Compositions based on acrylate copolymers and fullerenes]. *Journal of applied chemistry*. 2006, V. 79, no. 5, pp. 870–872.
7. Petrov N.V., Kulya M.S., Tsyupkin A.N., Bepalov V.G., Gorodetsky, A. Application of Terahertz Pulse Time-Domain Holography for Phase Imaging. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. 2016, V. 6, no. 3, pp. 464–472.
8. Balbekin N.S., Kulya M.S., Rogov P.I., Petrov N.V. The modeling peculiarities of diffractive propagation of the broadband terahertz two-dimensional field. *Physics Procedia*. 2015, V. 73, pp. 49–53.
9. Kulya M.S., Balbekin N.S., Gredukhina I.V., Uspenskaya M.V., Nechiporenko A.P., Petrov N.V. Computation terahertz imaging with dispersive objects on example of sodium polyacrylate. *J. Modern Optics*. 2016, July 8, pp. 1–7.
10. Stuart B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. N.–Y., Wiley. 2004, 242 p.
11. Tarasevich B.N. ИК спектры основных классов органических соединений [The IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow, MGU Publ., 2012. 55 p.
12. Tarasevich B.N. *Osnovy IK spektroskopii s preobrazovaniem Fur'e. Podgotovka prob v IK spektroskopii* [Basics of IR spectroscopy with Fourier transformation. Sample preparation in IR spectroscopy]. Moscow, MGU Publ., 2012. 22 p.
13. Kirillov V.V., Nechiporenko A.P. *Sovremennyye spektral'nye metody analiza, ispol'zuemye v pishchevoi promyshlennosti* [Modern spectral analysis techniques used in the food industry]. Textbook. St. Petersburg, SPbGUNiPT Publ., 2006, 99 p.
14. 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. 43 p.
15. Sverdlova O.V. *Elektronnye spektry v organicheskoi khimii* [Electronic spectra in organic chemistry]. Leningrad, Chemistry Publ., 1985, 248 p.
16. Nechiporenko A.P., Uspenskaya M.V., Volkova K.V., Motovilov V.V., Olekhnovich R.O. Cross-linked acrylic hydrogels research using ESDR. *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX* (book of abstracts), Figueira da Foz, Portugal, 30 Aug – 3 Sept. 2015, OP28, P.73.