

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СИЛЬНОНАБУХАЮЩИХ ГИДРОГЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ВЛАГОАБСОРБЕРОВ

© 1993 г. С. А. Дубровский, К. С. Казанский

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 05.01.93 г.

Рассмотрено новое направление в применении гидрофильных сетчатых полимеров (сильнонабухающих полимерных гидрогелей) в качестве влагоудерживающих добавок для почв. Приведены данные, указывающие на перспективность таких добавок для повышения эффективности поливного земледелия, борьбы с засухой, засолением и эрозией почв, процессами опустынивания, а также для создания новых технологий растениеводства. Дан краткий обзор других важнейших областей применения сильнонабухающих гидрогелей. Для анализа эффективности полиэлектролитных гидрогелей выбран термодинамический подход, который позволяет выявить их ключевые характеристики – зависимости набухания от ионной силы, pH, внешнего давления. На примере поликариламидных гидрогелей как наиболее типичных показана возможность использования этих зависимостей для анализа особенностей поведения сильнонабухающих гидрогелей в почве. Выявлены пути оптимизации свойств гидрогелей и прогнозирования их эффективности как влагоабсорбиров.

Полимерные гидрогели – особый класс полимеров, обладающих высоким равновесным набуханием в воде и водных растворах (10^2 - 10^4 см³/г). Они представляют собой химически (или физически) сшитые гидрофильные полимеры нейтральной или ионогенной природы с высоким термодинамическим сродством к воде. Пожалуй, именно в гидрогелях крупномасштабное набухание как явление, типичное для полимеров, проявилось в наибольшей мере и во всем своем многообразии. В предшествующей практике оно рассматривалось как в той или иной мере негативное явление, если не считать диагностики полимерных сеток по величине набухания и модулю упругости в набухшем состоянии.

Будучи впервые применены, как нам кажется, в качестве материала для контактных линз [1, 2], гидрогели завоевали себе затем ряд устойчивых областей практического использования. Так, в медицине они широко применяются для создания эмболов, протезов сосудов, лекарственных транспортных систем, депо для контролируемого выделения препаратов, при терапии наружных поражений и т.п. [3 - 5]. Весьма перспективны гидрогели как среды для микробиологии и биотехнологии, например вместо традиционного агар-агара. Возможность получения высокочистых, предварительно стерилизованных сред позволяет добиться существенно большей воспроизводимости результатов, что особенно важно при тестировании антибиотиков [6]. Совершенно революционную роль сыграли гидрогели в развитии аналитической техники разделения биополи-

мерных систем – белков, полинуклеотидов, вирусов, хромосом, являясь в настоящее время основными материалами для электрофореза, хроматографии и других подобных методов [7, 8]. Очень любопытна возможность использования гидрогелей в "пассивной" солнечной энергетике, где на их основе разработаны искусственные "солнечные пруды" (solar ponds), которые аккумулируют световую энергию в виде тепла для коммунальных нужд [9]. Очень важной с точки зрения перспективы оказалась способность гидрогелей повышать влагоемкость песков и песчаных почв и тем самым обеспечивать эффективное влагоснабжение растений в условиях дефицита влаги [10, 11]. Наконец, гидрогели, способные поглощать большие объемы физиологических жидкостей, стали основой нового поколения материалов, изделий и одежды санитарного назначения [12].

Естественно, что эти широкие возможности стимулировали еще большую активность как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях. В последние годы это привело к созданию сильнонабухающих полимерных гидрогелей (СПГ), способных удерживать в набухшем состоянии огромные с обычной точки зрения объемы воды – до нескольких литров на 1 г сухого вещества. В значительной степени, если не исключительно, интерес к гидрогелям этого типа обусловлен широкими перспективами их применения в земледелии засушливой зоны, борьбе с прогрессирующими опустыниванием и эрозией, решении водных и экологических проблем.

Таблица 1. Характеристики полиакриламидных СПГ, полученных трехмерной радикальной сополимеризацией

Содержание мономеров*, %		Степень набухания, мл/мл		$n_c \times 10^5$, моль/см ³			β , %
АК	МБАА	максимальная**	w_{net}	теоретическая***	из w_{net}	из G	из $w(C_{NaCl})$
5.0	0.01	10000	230	0.55	0.50	-	-
5.0	0.02	6700	160	1.1	0.86	-	-
5.0	0.05	3300	57	2.8	4.0	-	-
5.0	0.26	1300	55	14.3	4.3	-	5.0
9.4	0.26	530	50	14.3	5.0	-	9.2
20.3	0.071	7400	81	3.6	2.3	1.0	-
19.6	0.15	4050	65	7.6	3.3	1.8	-
19.0	0.27	2250	59	14.0	3.8	2.7	-
19.4	0.58	1350	50	30.0	5.0	3.5	-

* АК – акриловая кислота, МБАА – N,N'-метилен-бис-акриламид, суммарная концентрация мономеров 10 г/дл.

** В дистиллированной воде.

*** Из содержания МБАА.

В наибольшей степени этот интерес затронул страны аридного пояса (Египет, Судан, Саудовская Аравия, Мексика, США, ЮАР и др.), которые сталкиваются со все более серьезными проблемами влагоснабжения или, вообще говоря, жизнеобеспечения. Фирмы промышленно развитых стран откликнулись на устойчивый интерес к СПГ производством широкого спектра этих полимеров. Расширяются работы по механизму воздействия СПГ на водно-физические свойства почв и развитие растений в различных вариантах растениеводства.

Физически влияние СПГ на влагоемкость почвы и развитие растений состоит в том, что расположенные в порах почвы частицы СПГ при поступлении влаги набухают, пролонгируя ее пребывание в почве и передавая ее затем растениям. Естественно, что набухание гидрогелей в таких условиях подвержено влиянию многих факторов – ионного состава и pH почвенного раствора, давления слоя и структуры капилляров почвы. Известно, например [13], что большинство типичных СПГ сильно и иногда необратимо теряют в набухании при переходе от лабораторных условий в почву или даже в ее модели.

Очевидно, что для решения всего комплекса проблем от синтеза СПГ до прогнозирования их эффективности в реальных условиях необходимо выработать какой-то общий подход, для чего весьма удобен язык термодинамики как наиболее универсальный. В рамках такого подхода, в частности, можно логично “вписать” гидрогели в систему почва–вода–растение.

В настоящей работе мы рассмотрим возможности анализа поведения СПГ как почвенного влагоабсорбера в рамках термодинамики набухания полимерных сеток.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРОГЕЛЕЙ

Под СПГ мы понимаем химически связанные гидрофильные полимеры с низкой плотностью сетки, заданной в стадии получения. В синтезе такого рода полимеров, принципы которого рассмотрены в недавнем обзоре [14], преобладают методы радикальной полимеризации и радиационного сшивания. Именно эти методы использованы в наших работах [15 - 19] для получения гидрогелей на основе полиакриламида (ПАА) как наиболее типичных и распространенных среди всего разнообразия СПГ. В табл. 1 и 2 приведены

Таблица 2. Характеристики радиационно-сшитых полиакриламидов

Содержание ионогенных групп, %	Доза, Мрад	Набухание, мл/мл		$n_c \times 10^5$, моль/см ³		β , %
		максимальное*	w_{net}	из w_{net}	другие методы	
30	1.5	-	60	3.7	5.2**	-
30	3.5	800	37	7.9	8.0**	-
30	9.1	290	26	14.0	-	30
20	1.0	22000	110	1.4	0.6***	20
4.0	0.45	3300	88	2.1	-	11
4.0	0.50	1900	62	3.6	3.6***	-
2.1	0.35	7150	160	0.9	-	-
2.1	0.70	1550	52	4.6	-	-

* В дистиллированной воде.

** Из модуля упругости.

*** Из зависимости $w(p)$.

условия получения, а также характеристики набухания и структуры сетки гидрогелей ПАА, используемых далее в статье для конкретных иллюстраций.

Необходимо отметить, что специфика СПГ с их крайне низкой упругостью и механической прочностью в набухшем состоянии потребовала существенной модификации традиционных или выработки принципиально новых экспериментальных подходов, которые в настоящее время успешно используются для количественной характеристики гидрогелей [16 - 18].

Основы подхода

Сетчатый полимер характеризуют обычно по меньшей мере тремя параметрами – плотностью сшивания n_c , т.е. числом полимерных цепей в единице объема сухой сетки, функциональностью узлов f , а также термодинамическим параметром взаимодействия полимера с растворителем χ . Наряду с n_c можно ввести среднее число мономерных звеньев в цепи сетки $x_c = 1/(n_c V)$, где V – молярный объем звена. В некоторых случаях, например при синтезе гидрофильных полиуретанов методом полиприсоединения, все эти параметры сетки могут быть строго заданы в стадии получения [20].

Равновесие набухания полимерной сетки в отсутствие внешних сил соответствует ситуации, когда осмотическое давление растворителя π_{osm} , всесторонне растягивающее сетку, компенсировано ее упругостью π_{el} . Соответствующую степень набухания геля w можно найти из классического уравнения Флори–Ренера [21], которое для слабосшитых сеток имеет вид

$$(1/2 - \chi)\phi^2 = (\phi/x_c)[(\phi_0/\phi)^{2/3} - 2/f]. \quad (1)$$

Здесь правая часть – хорошо известное соотношение теории высокоэластичности для $\pi_{el}/(RT/V)$ в гауссовом приближении; $\phi = 1/w$ – объемная доля полимера в геле; ϕ_0 – концентрация полимера в состоянии начала отсчета [22]. Расчеты показывают, что при значениях параметра χ , характерных для системы ПАА–вода, набухание в масштабе 10^3 может быть достигнуто лишь при $n_c \approx 10^{-6} - 10^{-7}$ моль/см³, что трудно реализовать практически. Кроме того, в набухшем состоянии такие крайне слабосшитые гели должны обладать чрезвычайно низкими и практически неприемлемыми упругостью и прочностью.

Гидрофильные сетки, однако, редко бывают нейтральными, так как чаще всего они содержат ионизируемые группы. При теоретическом описании таких частично заряженных сеток к трем параметрам, характеризующим их структуру, добавляются еще два – доля β и константа равновесия диссоциации K_H ионизируемых групп, в данном случае карбоксильных [16, 21, 23, 24].

Давление набухания полизелектролитного геля включает кроме классических вкладов (π_{osm} и π_{el}) также ионную составляющую $\Delta\pi_{ion}$, которая для слабо заряженных гибких сеток обусловлена главным образом эффектом Доннана, т.е. неравенством концентраций малых подвижных ионов внутри C_i^* и вне C_i геля:

$$\Delta\pi_{ion} = RT \sum (C_i^* - C_i).$$

Условия равновесия набухания включают равенство химических потенциалов подвижных ионов по обе стороны от границы геля, которое можно выразить через заряд ионов z_i и отношение Доннана K_D , равновесие диссоциации и условие электронейтральности геля:

$$C_i^*/C_i = K_D^{z_i}, \quad (2)$$

$$K_H = \alpha C_H^*/(1 - \alpha), \quad (3)$$

$$\sum z_i C_i^* - \alpha \beta \phi / V = 0. \quad (4)$$

Здесь предполагается, что система гель–раствор содержит ионы только одного типа, способные ассоциировать с ионными группами сетки, а именно ионы водорода; α – степень диссоциации карбоксильных групп; C_H^* – концентрация ионов водорода в геле. Эти соотношения предсказывают чрезвычайно высокое набухание полизелектролитных гелей при умеренной плотности сшивания, а также такие характерные для них эффекты, как зависимость степени набухания геля от ионной силы и pH окружающего раствора.

Наконец, если мы приложим к полимерной сетке внешнее давление p , например, путем ее всестороннего сжатия, то, складываясь с упругостью сетки, это давление будет уменьшать равновесное набухание. Соответствующее условие равновесия, аналогичное (1), имеет вид [16]

$$\pi_{osm}(\chi, w) + \pi_{el}(w, n_c) + \Delta\pi_{ion}(w, \beta, K_H, C_i, pH) = p. \quad (5)$$

Анализ показывает, что влияние сжимающего давления выражено тем сильнее, чем ниже плотность сшивания сетчатого полимера, т.е. чем выше его свободное набухание.

Таким образом, в достаточно общем случае набухание полимерного геля описывается функцией, определяемой соотношениями (2) - (5), в которой группа параметров n_c, χ, β, K_H задает структуру сетки, а совокупность внешних условий C_i, pH, p, T позволяет ей в той или иной степени реализовать свои потенциальные возможности. Эта функция количественно описывает поведение типичных СПГ (слабозаряженных гибких сеток) при набухании в растворах одновалентных солей с концентрациями, варьируемыми в широких пределах, а также реакцию геля на внешнее сжимаю-

щее давление [16, 18]. Это, в свою очередь, открывает возможность, с одной стороны, предсказывать степень набухания как функцию внешних условий и анализировать поведение гидрогелей в конкретных ситуациях, с другой – рассчитывать параметры сетки из зависимостей $w(C_i)$ или $w(p)$. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 1 и 2, которые детально обсуждаются ниже.

Модуль упругости, который наряду с равновесной степенью набухания является важнейшей характеристикой сетки СПГ, полностью определяется, согласно теории высокоэластичности [25, 26], плотностью сшивания и концентрацией полимера в геле

$$G = RT\phi_0^{2/3}\phi^{1/3}n_c. \quad (6)$$

Для большинства применений необходимы гели, обладающие одновременно высоким влагопоглощением и модулем упругости. Последний, однако, имеет неуклонную тенденцию к уменьшению с ростом набухания: при $n_c = \text{const}$, как следует из выражения (6), $G \sim w^{-1/3}$, что иллюстрирует рис. 3, тогда как для гелей с разными n_c при равновесном набухании $G \sim w^{-9/4}$ [27]. В связи с этим требования к СПГ являются взаимно противоречивыми и необходимым каким-то компромиссом. Ситуация осложняется тем, что упругое поведение СПГ при широкой вариации степени набухания существенно отличается от предсказаний классической теории [25, 26]. Наблюдаемые в случае СПГ зависимости модуля от концентрации геля имеют экстремальный характер [28, 29], и для их описания необходимо учитывать нефантомность и конечную растяжимость цепей сетки [19].

Как и набухание, модуль упругости является источником информации о параметрах сетки. Уравнение (6) позволяет, исходя из экспериментальных данных по модулю геля, определить величины n_c и x_c . Более детальный подход дает возможность оценить также гибкость цепей сетки или долю висящих цепей [19, 30].

Таким образом, имеется система экспериментальных методов и алгоритмов анализа структуры и, следовательно, закономерностей синтеза СПГ. Некоторые результаты применения этой системы даны в табл. 1 и 2. Ключевые экспериментальные характеристики СПГ, лежащие в основе этого подхода, рассматриваются ниже.

Свободное набухание

При свободном набухании, т.е. будучи погруженным в избыток жидкости, гель не испытывает действия внешних механических сил, способных ограничить его объем; гидростатические силы к таковым не относятся, а влиянием силы тяжести можно пренебречь, так как плотность набухшего геля практически совпадает с плот-

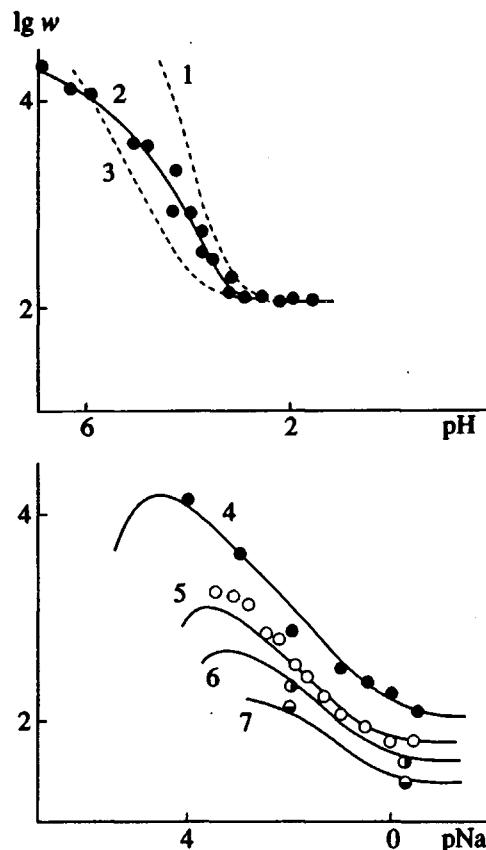


Рис. 1. Влияние pH (1 - 3) и ионной силы раствора (4 - 7) на степень набухания радиационно-сшитых ПАА [16]; $n_c \times 10^5 = 1.4$ (1 - 4); 3.6 (5); 6.9 (6) и 14 моль/см³ (7); кривые рассчитаны при $\chi = 0.48$, $K_H = 10^{-5}$ (1), 10^{-6} (3), 7×10^{-8} (4 - 7) и $10^{-5-26a+70a^2}$ моль/л (2).

ностью среды. В этом случае важнейшим фактором, определяющим равновесный объем полизлектролитного геля, является концентрация подвижных ионов в окружающем растворе.

На рис. 1 показаны типичные зависимости степени набухания СПГ от концентрации низкомолекулярного 1 : 1 электролита в водном растворе; кривые набухания слабозаряженных СПГ в растворах многовалентных солей имеют такой же вид [19, 24]. Как видно, в наиболее важном в практическом отношении диапазоне внешних условий степень набухания монотонно уменьшается с ростом концентрации ионов и стремится к некоторому пределу. Это происходит тем быстрее, чем выше заряд ионов и их способность образовывать ассоциаты с ионизированными группами сетки. В большинстве случаев набухание гидрогелей не зависит от размера и природы малых ионов [24], в связи с чем кривые ионного давления, подобные приведенным на рис. 1, позволяют прогнозировать набухание СПГ в практически любой ионной ситуации.

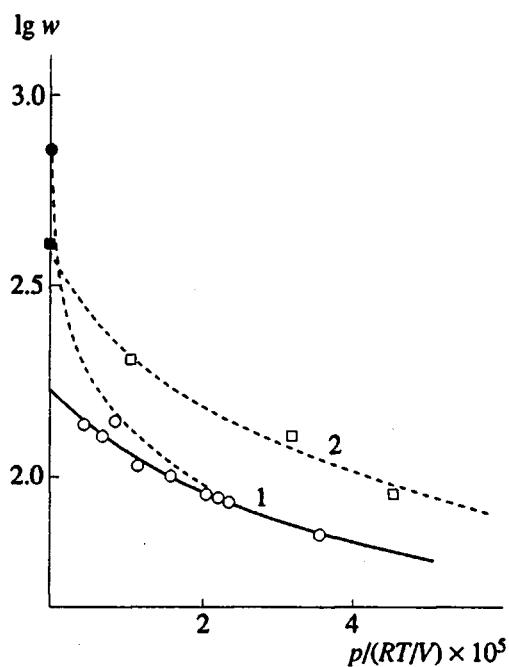


Рис. 2. Влияние давления на степень набухания радиационно-сшитых ПАА [16]; $n_c \times 10^5 = 1.4$ (1) и 3.6 моль/см³ (2); 0.01 N NaCl . Темные точки - свободное набухание; сплошные кривые (одноосное набухание) и штриховые кривые (изотропное набухание) рассчитаны при $RT/V = 140$ МПа.

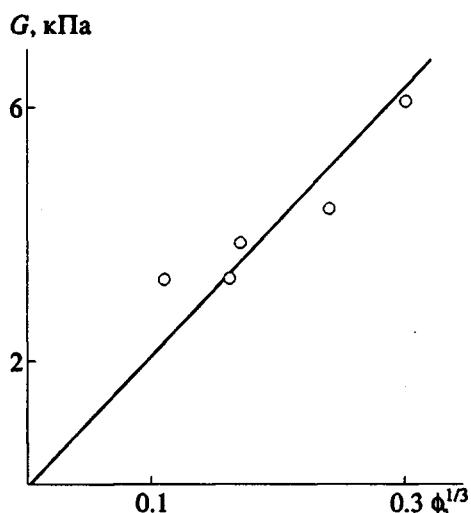


Рис. 3. Модуль упругости гидрогеля (радиационно-сшитый ПАА с $n_c = 8.0 \times 10^{-5}$ моль/см³) как функция степени набухания в растворах с различной ионной силой (по данным работы [18]).

Наблюдаемое поведение качественно согласуется с теорией, соответствующей тому, что при увеличении концентрации подвижных ионов разность создаваемых ими давлений внутри и вне геля, т.е.

$\Delta\pi_{ion}$, должна стремиться к нулю. С этой точки зрения нижнее плато на кривых отвечает набуханию незаряженной сетки w_{net} и определяется, согласно выражению (1), только плотностью сшивания и параметром взаимодействия χ ; полученные из w_{net} оценки n_c для ряда СПГ даны в табл. 1 и 2.

Из рис. 1 видно, что кривые, рассчитанные по уравнениям (2) - (5), количественно описывают экспериментальные данные по набуханию СПГ в растворах NaCl. Для зависимости $w(pH)$, однако, ситуация не столь удовлетворительна, и одно из возможных объяснений наблюдаемого расхождения дано в работе [16]. Более совершенная теория, очевидно, должна учесть собственно электростатические взаимодействия ионов в геле, конечную растяжимость полимерных цепей, а также эффект электростатической персистентной длины [23, 31, 32], что наиболее важно в случае сильно заряженных гидрогелей и низкой ионной силы окружающего раствора.

Проблемой является также количественное описание величины набухания полиэлектролитных гидрогелей в растворах многовалентных катионов (Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), которые входят в состав природных и физиологических растворов и могут образовывать стабильные ассоциаты с анионами сетки, играющие роль дополнительных сшивок. Это, как известно [33, 34], приводит к коллапсу геля, что является крайне нежелательным явлением в свете рассматриваемых применений СПГ, так как при этом степень набухания заряженного геля становится очень низкой (~1 мл/г), т.е. гораздо ниже w_{net} . В большей степени это явление свойственно гелям с высоким содержанием ионизируемых групп, что необходимо иметь в виду при проектировании СПГ для практических целей.

Давление набухания

Это важнейшая характеристика СПГ как с точки зрения их диагностики, так и применительно к большинству практических задач. С одной стороны, будучи непосредственно связано с химическим потенциалом воды в геле

$$\Delta\mu_1 = -\pi V_1 \quad (7)$$

(V_1 – молярный объем воды), давление набухания является источником информации об ее энергетическом состоянии и позволяет судить о путях перераспределения воды в любой системе с термодинамической точки зрения. Ниже мы коснемся этого более детально. Ключевую роль в решении такого рода задач играет получаемая экспериментально зависимость $\pi(w)$ и возможность ее теоретического описания.

Другая, более pragматическая, сторона интереса к давлению набухания обусловлена необходимостью характеристики сжимаемости геля, т.е. зависимости степени набухания от внешнего

давления, которое практически всегда действует на гидрогель, помещенный в почву. Сжимающие силы возникают здесь вследствие того, что частица геля набухает в почвенной поре, ограничивающей ее объем. При этом давление набухания уравновешивается сопротивлением стенок поры, и, согласно уравнению (5), это снижает равновесную степень набухания геля.

На рис. 2 показаны типичные экспериментальные зависимости, которые демонстрируют резкое снижение степени набухания при росте внешнего давления, действующего на гель. Необходимо отметить, что измерение низких давлений набухания (до 100 Па) сопряжено с рядом принципиальных трудностей [16, 17].

Важной особенностью набухания гидрогелей под давлением, которая особенно ощутима при больших изменениях объема, т.е. именно в случае СПГ, является возможность реализации разных типов деформации сетки в процессе набухания. Как это видно из рис. 2, теоретические кривые, отвечающие изотропному и одноосному набуханию, существенно различны, что затрудняет трактовку результатов эксперимента. Если геометрия набухания определена, теоретическое описание вполне удовлетворительно, причем полученные из него параметры сетки оказываются близки к найденным из кривых ионного давления набухания (табл. 1, 2). Это дополнительно свидетельствует о корректности используемого подхода.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ПОЧВУ И РАСТЕНИЯ

Потенциал влаги в гидрогелях

Важнейшей характеристикой воды, содержащейся в СПГ, является ее энергетическое состояние. Прямой источник такой информации – экспериментально измеряемое давление набухания, а также базирующиеся на нем расчеты. На рис. 4 представлены функции $\pi(w)$ для типичного СПГ в воде и растворах разной ионной силы. Здесь следует обратить внимание на два обстоятельства.

Первое из них состоит в том, что практически вся аккумулированная гидрогелем вода лежит ниже тех давлений, которые являются предельно достижимыми для большинства растений (так называемая сосущая сила составляет от 15 до 30 атм), т.е. биологически она полностью доступна. Этот принципиально важный вывод подтверждается прямыми измерениями с использованием методов почвенного пресса, влажности завядания [15], капиллярометрии [35]. На рис. 4в энергетическая характеристика гидрогеля дана в терминах потенциала влаги $pF = \lg \pi$ (π в см вод. ст.), принятого в гидрофизике почв; согласно работе [36], недоступной для растений является вода, ле-

жающая выше предела $pF = 4.2$. Очевидно, что кривые влагоудерживающей способности СПГ и почвы должны быть строго согласованы, поскольку в противном случае эффекты гидрогеля будут низки.

Не менее важна и другая сторона вопроса. Дело в том, что значительная часть воды, содержащейся в СПГ, оказывается лежащей ниже чисто гравитационного потенциала (т.е. $pF < 2.0$ [36]) и достаточно легко вытекает. Как можно видеть из рис. 4б, некоторая часть воды не выдерживает даже давления собственного веса образца, что легко наблюдать экспериментально.

Кривые $pF(w)$, естественно, изменяются при переходе от воды к растворам солей, причем, как показывают оценки [14], доля биологически полезной влаги при этом прогрессивно снижается. Все эти обстоятельства в совокупности диктуют некоторую стратегию при проектировании гидрогелей для тех или иных конкретных применений. На рис. 5 в качестве примера показаны некоторые тенденции, дающие возможность выбрать ориентиры на стадии синтеза. Так, в частности, оказывается практически лишней смысла погоня за высокой степенью ионности и низкой плотностью сшивания. Используя имеющиеся расчетные подходы, такого рода прогнозы могут быть сделаны и для других внешних условий.

Поведение СПГ в почве

Роль СПГ в водном балансе почвы в первом приближении сводится к снижению таких беспо-

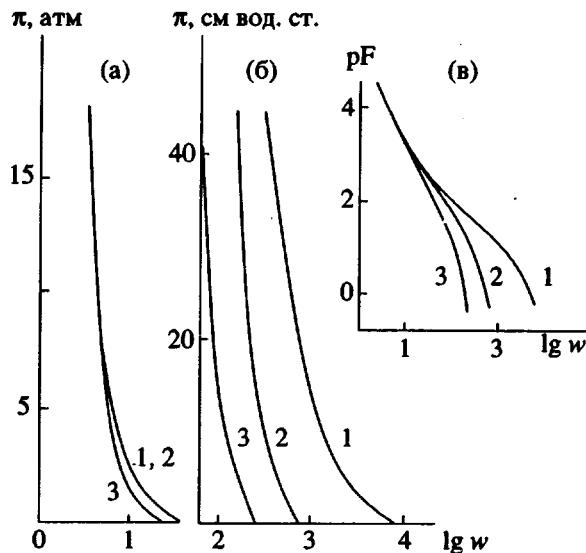


Рис. 4. Зависимость давления набухания (а, б) и термодинамического потенциала влаги (в) от степени набухания СПГ ($n_c = 1.4 \times 10^{-5}$ моль/см³, $\beta = 0.20$) в воде (1), 0.001 (2) и 0.01 N NaCl (3).

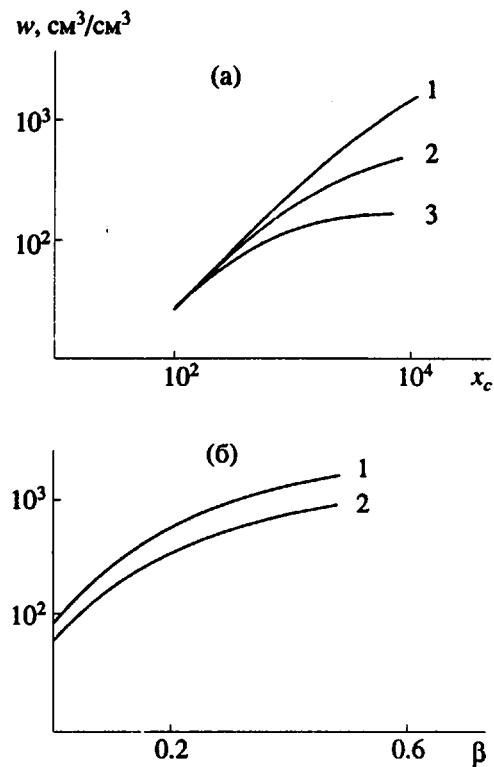


Рис. 5. Прогнозирование набухания как функции параметров структуры СПГ для различных внешних давлений $p = 0$ (1), 1 (2) и 10 см вод. ст. (3): а – вариация плотности сетки, $\beta = 0.2$; б – вариация степени ионности сетки, $n_c = 1.9 \times 10^{-5} \text{ моль}/\text{см}^3$.

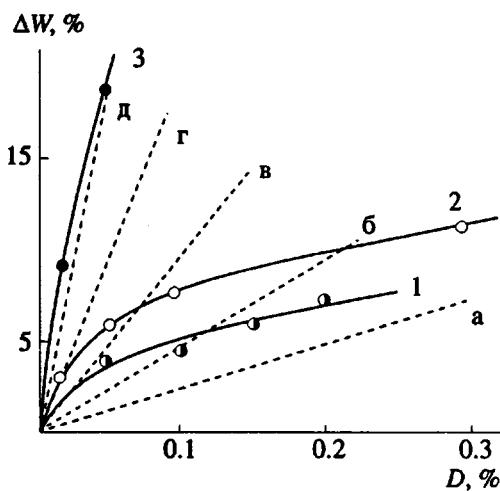


Рис. 6. Прирост влажности почвенных субстратов как функция дозы внесения поликариламидных СПГ [38, 39]: 1 – песок пустыни Каракумы, вода из Большого Каракумского канала; 2 – кварцевый песок Южного Поволжья, талая снеговая вода; 3 – торфянная смесь, обычная поливная вода. Штриховые прямые рассчитаны для величин набухания, равных 25 (а), 50 (б), 100 (в), 200 (г) и 400 мл/мл (д).

лезных потерь, как физическое испарение и гравитационный сток, результатом чего является полезный рост влажности почвы. Имеющиеся в литературе данные [11, 37] демонстрируют рост доли влагоудерживающих почвенных капилляров (с 12 до 31%) и уменьшение их среднего диаметра (с 19.3 до 12.3 мкм), снижение гидравлической проницаемости (с 9.7 до 4.0 м/сут) и скорость испарения (до 43%), увеличение (на 30 - 35%) эффективности использования вводимой в почву влаги; все данные относятся к песчаной почве, в которую введено 0.2% СПГ на основе ПАА. Эти же причины обуславливают появление весьма протяженных во времени (от сотен часов до десятков суток [15, 37]) "шлейфов" влажности в песчаных почвах, модифицированных добавками СПГ.

Внесенный в почву СПГ набухает в пористой среде, обладающей определенным объемом и структурой. Из простейших соображений можно ожидать, что количество дополнительно аккумулированной гидрогелем влаги ΔW должно линейно возрастать с дозой D введенного в почву геля, если оно не превышает общего объема пор (обычно 35 - 45%). Такие оценки, показанные в виде штриховых прямых на рис. 6, могут быть первичными ориентирами при рациональном выборе дозировок, причем очевидно, что желание иметь максимальный прирост влажности входит в противоречие с затратами.

В реальности дело обстоит, однако, много сложнее, и, как это видно из экспериментальных кривых, представленных на том же рисунке, линейные диаграммы $\Delta W(D)$ никогда не наблюдаются, а реальные приrostы влажности всегда ниже ожидаемых. Можно сказать, что в почвенной среде имеют место явления "угнетения" СПГ, которые можно качественно трактовать с термодинамических позиций.

Действительно, из приведенных данных ясно, что частицы геля при высокой степени набухания не в состоянии преодолеть давления вышележащих слоев почвы, т.е. набухают в пределах объема пор, что ограничивает прирост влажности. Поровое пространство складывается из набора капилляров определенного диаметра. Как показывают простые опыты, равновесное набухание частицы гидрогеля в капиллярах разного диаметра закономерно падает при его уменьшении, что согласуется с теоретическими оценками. Это обстоятельство приводит к необходимости выбора дисперсности СПГ в соответствии с характерным размером пор почвы или создания специальных пористых слоев, в которых СПГ может свободно реализовать свой влагоудерживающий потенциал. Примером этого на рис. 6 является торфяной субстрат.

В некоторых случаях обстоятельства оказываются неумолимыми и применение СПГ

совершенно нерационально. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты опытов в пустыне Каракумы, где из-за высокой засоленности поливной воды из Большого Каракумского канала и крайне малого размера почвенных капилляров все СПГ показывали неприемлемо низкое набухание [38]. Очевидно, что эффективное и экономичное применение СПГ как влагоабсорбера для почв является отнюдь не тривиальной задачей, но элементы ее оптимизации уже более или менее ясны.

Влияние гидрогелей на рост и развитие растений

В самом общем виде эффекты СПГ в разных вариантах растениеводства состоят в увеличении всхожести, повышении количества и качества растений к уборке, а также величины биологического урожая. Сопутствуют этому, но не менее важны снижение расхода минеральных удобрений, других типов агрохимикатов, включая пестициды, создание благоприятных условий для применения биологических средств защиты растений и т.п. Среди множества опубликованных данных выделим лишь самые основополагающие.

Уже в первых публикациях [10] было отмечено, что введение СПГ способствует большей устойчивости растений к водному стрессу и засухе. Недавно были изучены физиологические аспекты этой устойчивости [40], причем оказалось, что растения (культура томатов) в присутствии СПГ лучше переносят режим засухи и полностью восстанавливаются после ее завершения. У них по сравнению с контролем отмечено повышение содержания воды (на 13 - 18%) и хлорофилла (в 1.5 - 2 раза) в листьях, водоудерживающей способности тканей (на 10 - 15%), эластичности цитоплазмы (в 1.5 раза), урожая плодов (более 50%). Эти данные могут служить основой разработки новых приемов повышения засухоустойчивости.

Важным вопросом является роль СПГ в создании принципиальной возможности растениеводства в крайне неблагоприятных условиях внешней среды. Работами египетских ученых, которые являются лидерами в этих исследованиях [11, 37, 41], показано, что при крайне низкой, иногда нулевой, всхожести на контрольной песчаной почве пустыни Ившас при введении 0.05 - 0.1% гидрогеля она может достигать 100%; все биологические показатели растений при этом улучшаются. Оценки доз СПГ, обеспечивающих плодородие песчаных почв на практически приемлемом уровне, разнятся, однако минимальные из них лежат в интервале 60 - 140 кг/га [41].

Введение СПГ непосредственно в почву – не единственный способ их применения. Весьма перспективным приемом является их нанесение тем

или иным способом, в том числе в сочетании с агрохимикатами, на семена различных культур. Применение для этой цели влагонабухающих полимеров в отличие от водорастворимых позволяет дольше удерживать оболочку и введенные в нее препараты вблизи прорастающего семени, что увеличивает эффект. Так, например, при покрытии семян ячменя и пшеницы гидрогелем ПАА (до 200 г на 1 т семян) повышаются всхожесть, качество проростков, кустистость, масса колоса, число растений к уборке (на 15 - 22%) и, как следствие этого, урожай зерна (в один из сезонов с 37 в контроле до 40 - 41.5 ц/га) [42].

Весьма перспективен и так называемый жидкостный высев пророщенных семян овощных культур прямо в набухшем гидрогеле, который играет роль упругой среды, предохраняющей проростки от механических повреждений [43, 44]. Этот новый агротехнический прием позволяет на 4 - 7 дней сократить сроки появления всходов, поднять (на 10 - 12%) полевую всхожесть или снизить расход семян, обеспечить более высокий урожай, прирост которого, например, на моркови достигает 44% [43]. Привлекательной чертой этой технологии является возможность широкого применения биологических средств защиты растений [44] вследствие более высокой влажности в зоне действия, обеспечиваемой гидрогелем. Разрабатывается ряд других методов применения гидрогелей для организации посевов.

Интерес к исследованиям в области агротехнических применений СПГ, захвативший в последние годы и нашу страну [45], уже дает конкретные выходы в практику. Существенным сдерживающим моментом в развитии этого нового направления могут оказаться весьма ограниченные объемы производства большинства гидрофильных полимеров, составляющих базу для получения СПГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wichterle O., Lim D. // Nature. 1960. V. 185. No. 4706. P. 117.
2. Soft Contact Lenses: Clinical and Applied Technology / Ed. by Ruben M. New York: Wiley, 1978.
3. Hydrogels for Medical and Related Applications / Ed. by Andrade J.D. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. No. 31. Washington: Am. Chem. Soc., 1976.
4. Hydrogels in Medicine and Pharmacy / Ed. by Peppas N.A. Boca Raton: CRC Press, 1986. V. 1 - 3.
5. Платэ Н.А., Васильев А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 675.
6. Antibiotics in Laboratory Medicine / Ed. by Lorian V.M.D. Baltimore; London: Williams and Wilkins, 1980.
7. Остлерман Л.А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М.: Наука, 1985.

8. Гааль Э., Медьеши Г., Верецкеи Л. Электрофорез в разделении биологических макромолекул. М.: Мир, 1982.
9. Levy M., Wofsi D. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1982. V. 23. No. 1. P. 197.
10. Jensen M.H., King P.A., Eikhof R. // Proc. X Nat. Agric. Plastics Conf. Chicago, 1971. P. 69.
11. El-Hady O.A., Tayel M.Y., Lotfy A.A. // Acta Hortic. (The Hague). 1981. No. 119. P. 247.
12. Masuda F. // Chem. Econ. Eng. Rev. 1983. V. 15. No. 11. P. 19.
13. Johnson M.S. // J. Sci. Food Agric. 1984. V. 35. No. 10. P. 1063; No. 11. P. 1196.
14. Kazansky K.S., Dubrovskii S.A. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 104. P. 97.
15. Казанский К.С., Ракова Г.В., Ениколов Н.С., Агафонов О.А., Романов И.А., Усков И.Б. // Вестн. с.-х. науки. 1988. № 4. С. 125.
16. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Рыжкин М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
17. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Лагутина М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 165.
18. Dubrovskii S.A., Afanas'eva M.V., Lagutina M.A., Kazansky K.S. // Polym. Bull. 1990. V. 24. No. 1. P. 107.
19. Dubrovskii S.A., Ilavsky M., Arkhipovich G.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. No. 5. P. 587.
20. Gnanou Y., Hild J., Rempp P. // Macromolecules. 1984. V. 17. No. 4. P. 945.
21. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Ithaca Univ., 1953. P. 584.
22. Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 736.
23. Hasa J., Ilavsky M., Dusek K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. No. 2. P. 253.
24. Rička J., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. No. 12. P. 2916.
25. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
26. Dušek K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. No. 1. P. 1.
27. Geissler E., Hecht A-M., Horkay F., Zrinyi M. // Macromolecules. 1988. V. 21. No. 8. P. 2594.
28. Oppermann W., Rose S., Rehage G. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. No. 2. P. 175.
29. Anbergen U., Oppermann W. // Polymer. 1990. V. 31. No. 10. P. 1854.
30. Дубровский С.А., Кузнецова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 271.
31. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
32. Koňak Č., Bansil R. // Polymer. 1989. V. 30. No. 4. P. 677.
33. Rička J., Tanaka T. // Macromolecules. 1985. V. 18. No. 1. P. 83.
34. Kulicke W.M., Nottelmann H. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1987. V. 57. P. 265.
35. Тюгай З.Н., Садовникова Н.Б. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Биологически активные полимеры и полимерные реагенты для растениеводства". Звенигород, 1991. С. 27.
36. Воронин А.Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: МГУ, 1984.
37. Azzam R., El-Hady O.A., Lotfy A.A., Hegela M. // Proc. Int. Symp. Isot. and Radiat. Techn. Soil. Phys. and Irrigat. Stud. Aix-en-Provence, 1983. P. 321.
38. Зюзь Н.С., Лазарев А.А., Казанский К.С., Ракова Г.В. // Почвоведение. 1990. № 7. С. 149.
39. Нурыев Б.Н., Мирошник Л.С., Дубровский С.А., Казанский К.С. // Научно-технический прогресс в пустыне. Ашхабад: Ылым, 1986. С. 59.
40. Урманцев Ю.А., Гудков Н.Л., Пронина Н.Д., Казанский К.С. // Вестн. с.-х. науки. 1990. № 4. С. 133.
41. Azzam R., Danial L., Ayoub R. // Proc. 6th Tihany Symp. on Radiation Chemistry. Budapest, 1986. P. 649.
42. Немченко В.В., Лысухин Д.В., Казанский К.С., Петровавловский Г.А., Ревельская Л.Г., Буюнов А.Л. // Вестн. с.-х. науки. 1991. № 10. С. 157.
43. Шайманов А.А., Рогова Н.Т., Голубев В.Д. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Биологически активные полимеры и полимерные реагенты для растениеводства". Звенигород, 1991. С. 22.
44. Conway K.E. // Plant Disease. 1986. V. 70. No. 9. P. 835.
45. Казанский К.С. // Вестн. с.-х. науки. 1990. № 12. С. 164.

Application of Super-Swelling Hydrogels as Water Absorbers: Basic Thermodynamics

S. A. Dubrovskii and K. S. Kazansky

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina, 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – A new trend involving the application of hydrophilic network polymers (super-swelling polymer hydrogels) as moisture-regaining additives to soil are examined. The prospects of using these polymers to increase the efficiency of irrigated farming; fight drought, soil salinization, erosion and desertification; and to develop new plant-growing technologies are elaborated. A brief survey of other principal applications of super-swelling hydrogels is also presented. The efficiency of polyelectrolyte hydrogels is analyzed within the framework of the thermodynamic approach, which characterizes their basic behavior, that is, gives a description of their swelling as a function of ionic strength, pH, and applied pressure. These relations may be used to examine the behavior of super-swelling hydrogels in the soil, as illustrated with polyacrylamide hydrogels as the most typical representative of these polymers. The optimization of hydrogel properties and the forecasting of their efficiency as moisture absorbers are discussed.