

УДК 542.06:543.421/.424

DOI 10.37279/2413-1725-2021-7-3-306-315

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ *N*-ВИНИЛАМИДА

Мокишина Н. Я.¹, Пахомова О. А.², Соколова А. В.², Закусилов В. П.¹, Кузнецов И. Е.¹

¹*Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Россия*

²*ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина», Елец, Россия*
E-mail: moksnad@mail.ru

В статье приводится обоснование синтеза экологически безопасных водорастворимых полимеров на основе *N*-виниламида, применяемых в различных технологических процессах. Актуальность работы связана с решением экологических задач по созданию биоразлагаемых материалов и минимизацией негативного влияния полимерных материалов на окружающую среду. Цель работы заключалась в синтезе и характеристике полимеров на основе *N*-виниламида. Разработаны условия синтеза поли-*N*-винилпирролидона, поли-*N*-винилкапролактама, поли-*N*-винилформамида и полиакриламида, включающие температуру и время синтеза. В качестве растворителей применяли спирты различного строения, гексан и дистиллированную воду, термическое иницирование проводили с помощью динитрила азо-*бис*-изомаасляной кислоты. Рассчитаны средневязкостная молекулярная масса и характеристическая вязкость полученных полимеров. Методом радикальной полимеризации получены полимеры с молекулярной массой от 10000 до 94000.

Ключевые слова: водорастворимые полимеры, синтез, молекулярная масса, характеристическая вязкость, ИК-спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Создание и применение полимеров непосредственно или опосредованно связано с воздействием на организм человека, на окружающую среду в целом. Последнее особенно важно после использования полимеров и изделий из них, когда отработанные материалы подвергаются захоронению в почве, а вредные вещества, высвобождающиеся при разложении полимерного материала, загрязняют почву, сточные воды, ухудшая состояние окружающей среды. Полимеры на основе *N*-виниламидов привлекают внимание исследователей из-за наличия практически значимых свойств у этих продуктов. Среди них стоит особо отметить высокую комплексообразующую способность, биосовместимость, термо- и *pH*-чувствительность, растворимость в широком спектре растворителей, некоторые представители способны растворяться также в воде [1–4]. Благодаря уникальным физико-химическим, конструкционным и технологическим свойствам полимерные материалы широко применяются в различных областях человеческой деятельности, что поставило перед специалистами ряд важных проблем, включая и проблему охраны окружающей среды. Актуальность решения экологических проблем обусловила

жесткие требования к полимерам и технологиям их получения: производство полимеров должно быть экологически чистым или, по крайней мере, иметь минимальное влияние на окружающую среду; полимеры должны быть технологически перерабатываемыми после окончания их эксплуатации или биodeградируемыми [5].

Представителей класса поливиниламидов можно разделить на две большие группы: линейные и циклические поли-*N*-виниламиды. Самым изученным линейным полимером является поли-*N*-винилформамид [6, 7]. Среди представителей класса циклических поли-*N*-виниламидов особое место занимают поли-*N*-винилпирролидон и поли-*N*-винилкапролактан [1, 8–10]. Поли-*N*-винилпирролидон обладает ярко выраженной комплексобразующей способностью к различным классам соединений, среди которых неорганические ионы, заряженные органические молекулы, полимеры природного и синтетического происхождения. На основе поли-*N*-винилпирролидона создаются новые формы лекарственных средств, особенно инъекционных форм, применение которых в растворе было затруднено из-за плохой растворимости в воде. В этом случае удаётся реализовать в полной мере физиологическую активность низкомолекулярного лекарственного вещества. В зависимости от величины молекулярной массы поли-*N*-винилпирролидон используется, главным образом, в следующих направлениях: в качестве основы кровезамещающих растворов, для дезинтоксикации организма, для продления действия лекарственных препаратов, в производстве таблеток [11]. На его основе готовят препараты пролонгированного действия с антибиотиками, гормонами и анальгетиками. Для поли-*N*-винилкапролактама также характерно образование комплексов с большим числом низко- и высокомолекулярных соединений: неорганическими анионами, красителями, фенолами, поверхностно-активными веществами, белками [8].

Цель работы заключается в осуществлении синтеза и характеристике некоторых водорастворимых полимеров виниламидного ряда для дальнейшего применения в анализе объектов со сложной матрицей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Способ проведения полимеризации оказывает значительное влияние на свойства получаемого продукта. Радикальную полимеризацию циклических *N*-виниламидов проводят в присутствии пероксидных соединений. Установлено, что органические пероксиды регулируют молекулярную массу полимеров. Особенность полимеризации в присутствии органических пероксидов состоит в том, что она протекает при довольно высокой температуре (140–300 °С). Для понижения температуры процесса в реакционную смесь вводят вещества, способствующие разложению органических пероксидов. Термическое инициирование можно проводить с помощью азосоединений, в том числе азо-бис-изобутилонитрила, в присутствии которых, в отличие от H₂O₂ можно синтезировать полимеры с более высокой молекулярной массой [12]. В качестве растворителей применяют спирты (метилловый, изопропиловый, бутиловый и изобутиловый), которые влияют на скорость и величину молекулярных масс полимеров.

В процессах гомополимеризации использовали свежеперегранные или перекристаллизованные мономеры («Sigma Aldrich», Германия). В работе

синтезированы и изучены некоторые характеристики водорастворимых полимеров различного строения: поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), поли-*N*-винилкапролактама (ПВК), поливинилформамид (ПВФ), полиакриламид (ПАА). Эти полимеры отличаются экологической безопасностью, экономической эффективностью, высокой комплексообразующей способностью [2, 4, 7, 9, 10, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В синтезе поли-*N*-винилпирролидона использовали товарный *N*-винилпирролидон, которому отвечает $T_{\text{кип}} 65\text{--}66\text{ }^{\circ}\text{C}/1.5\text{ мм рт.ст.}; \rho=1.0458\text{ г/см}^3\text{ (}25\text{ }^{\circ}\text{C)}; n_D^{20}=1.5132$. Мономер перегонялся под вакуумом при $71\text{--}72\text{ }^{\circ}\text{C}/2.5\text{ мм рт.ст.}$ с добавлением ингибитора полимеризации гидрохинона. Для получения поли-*N*-винилкапролактама использовали товарный *N*-винилкапролактама, $T_{\text{пл}} 32\text{--}34\text{ }^{\circ}\text{C}; T_{\text{кип}} 92\text{--}93\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ мм рт.ст.}$, который перекристализовывали из гексана (ХЧ).

В синтезе поли-*N*-винилформамида применяли *N*-винилформамид, $T_{\text{кип}} 74\text{ }^{\circ}\text{C}/11\text{ мм рт.ст.}; \rho=1.049\text{ г/см}^3\text{ (}25\text{ }^{\circ}\text{C)}$. Мономер перегоняли в вакууме при $64\text{--}66\text{ }^{\circ}\text{C}/2.5\text{ мм рт.ст.}$ с добавлением ингибитора гидрохинона. В синтезе полиакриламида использован акриламид, $T_{\text{пл}} 84\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}, T_{\text{кип}} 215\text{ }^{\circ}\text{C}; \rho=1.122\text{ г/см}^3\text{ (}25\text{ }^{\circ}\text{C)}$. Мономер перекристализовывали из этанола (ХЧ), $T_{\text{пл}} 84\text{ }^{\circ}\text{C}$. Структуры элементарных звеньев полученных полимеров приведены на рис. 1.

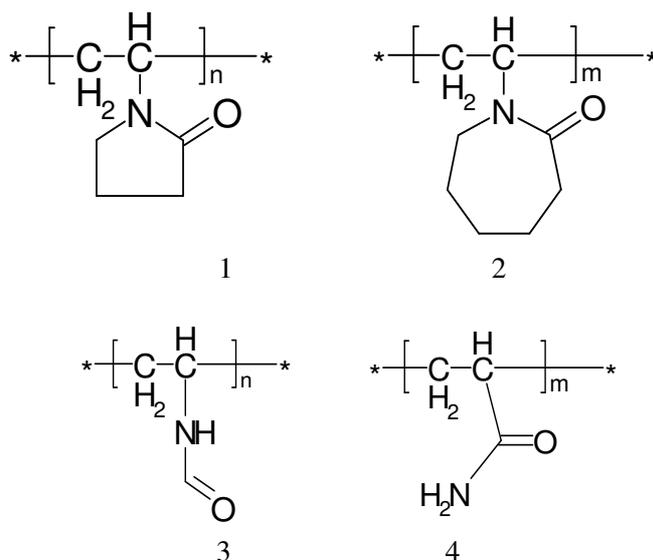


Рис. 1. Структуры элементарных звеньев ПВП (1), ПВКЛ (2), ПВФ (3), ПАА (4).

В качестве растворителей в работе использовали этанол, диэтиловый эфир и изопропиловый спирт, гексан, би- и дистиллированную воду. Спирты сушили и абсолютизировали общеизвестными способами, после чего перегоняли. В качестве

инициатора использовали динитрил азо-*бис*-изомасляной кислоты (ДАК), который дважды перекристалizовывали из этанола, после чего $T_{пл}$ составляла 102–103 °С.

При синтезе полимеров, различающихся величиной молекулярной массы M_{η} , варьировалось количество мономера, остальные условия не изменяли. Для работы синтезированы полимеры со средневязкостной молекулярной массой (M_{η}) от 10000 до 94000 [14].

Полимеризацию проводили по радикальному механизму в растворе. В стеклянные ампулы вносили определенное количество мономера, добавляли в раствор инициатор ДАК. После этого вносили оставшуюся часть растворителя и перемешивали. Содержимое ампулы дегазировали в вакууме при многократном замораживании жидким азотом. Ампулу запаивали и помещали в термостат на 6–8 часов при $T = 65 \pm 2$ °С. По окончании полимеризации полимер высаживали из раствора гексаном. Полимер переосаждали для удаления примесей, затем сушили в вакуумном сушильном шкафу при $T = 50–55$ °С.

Для определения характеристической вязкости полимеров готовили 1 %-ный раствор в воде, 0.2 М водном растворе NaCl или этаноле. Полученный раствор отфильтровывали, его концентрацию определяли методом «сухого остатка» на анализаторе влажности «AND MX-50» (Япония).

Измерения проводили в вискозиметре Уббелоде с висязчим уровнем при $T = 20 \pm 1$ °С. Измеряли время истечения чистого растворителя (τ_0) и полученных растворов полимеров. Измерения времени истечения растворов полимеров проводили от более концентрированного к разбавленному, прибавляя каждый раз определенный объем растворителя.

Из полученных экспериментальных данных рассчитывали относительную вязкость $\eta_{отн} = \tau/\tau_0$, удельную вязкость $\eta_{уд} = 1 - \eta_{отн}$ и приведенную вязкость $\eta_{уд}/c$. Экстраполяцией к нулевой концентрации графической зависимости приведенной вязкости определяли характеристическую вязкость $[\eta]$. Величину средневязкостной молекулярной массы полимеров M_{η} вычисляли по уравнению Марка-Куна-Хаувинка из экспериментально найденных величин характеристической вязкости $[\eta]$:

$$[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-4} M_{\eta}^{0,68}.$$

Известно, что молекулярная масса полимеров – величина не постоянная, зависящая от условий полимеризации (табл. 1). Чаще всего молекулярную массу полимеров измеряют вискозиметрически, что позволяет за короткий промежуток времени установить характеристическую вязкость полимера.

В ряду поли-N-виниламидов при общей полярной природе амидной группы строение боковых заместителей существенно влияет на их растворимость в воде. Принципиально важным свойством водорастворимых полимеров является способность взаимодействовать в водных растворах со многими низко- и высокомолекулярными соединениями. Полимеризация циклических N-виниламидов возможна под действием γ и УФ-излучения, такие полимеры находят свое применение в медицине [15].

Таблица 1
Влияние концентрации мономеров в изопропаноле на величину молекулярной массы полимеров ([ДАК]=10⁻² моль/дм³, 65 °С, 8 час)

№ п/п	Концентрация мономера		Характеристическая вязкость, η , г/дл (25 ⁰ С, этанол)	$M_{\eta} \cdot 10^{-3}$
	Масс. %	С, моль/дм ³		
поли- <i>N</i> -винилпирролидон				
1	10	0,94	0,16	18
2	15	1,41	0,21	26
3	20	1,87	0,36	52
4	25	2,35	0,44	70
5	30	2,82	0,56	94
поли- <i>N</i> -винилкапролактам				
1	1	0,07	0,09	12
2	2	0,14	0,12	18
3	5	0,26	0,17	32
4	10	0,58	0,24	50
полиакриламид				
1	10	1,50	0,09	20
2	20	2,99	0,13	34
3	25	3,75	0,17	56
4	30	4,51	0,39	82
поли- <i>N</i> -винилформамид				
1	10	1,50	0,22	25
2	20	2,99	0,35	38
3	25	3,75	0,48	59
4	30	4,51	0,71	108

Полимеры поли-*N*-виниламидного ряда характеризуются наличием гидратной оболочки, состоящей из 3–5 слоев. Например, ПВК способен образовывать более плотную оболочку из диполей воды (до 12 гидратных слоев). Молекулы воды образуют водородные связи с С=О-группами полимеров. Поли-*N*-винилкапролактам обладает способностью к растворению во многих соединениях, в том числе в толуоле, бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде, хлороформе и др. [8].

Известно [1], что карбонильная группа ПВК взаимодействует с двумя молекулами воды, которые, в свою очередь, образуют водородные связи со следующими молекулами полимера (рис. 2). На комплексообразование водорастворимых полимеров со звеньями ВК большое влияние оказывают поляризованные молекулы воды, которые играют роль цепочечных мостиковых ассоциатов.

Для характеристики полученных полимеров снимали ИК-спектры водных растворов ПВП, ПВК, ПВФ и ПАА (рис. 3). ИК-спектроскопию проводили на приборе «Bruker Vertex 70» («Bruker Optics», Германия), с приставкой «DIKE

Miracle», с Фурье преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения. Условия сканирования: 32 сканирования, разрешение 4 см^{-1} , диапазон съемки: $4000\text{--}550 \text{ см}^{-1}$.

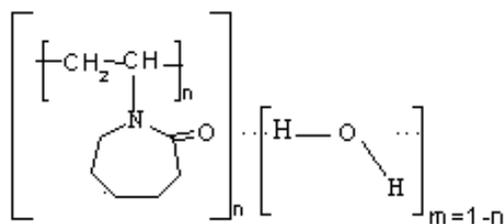


Рис. 2. Фрагмент гидратной оболочки ПВК.

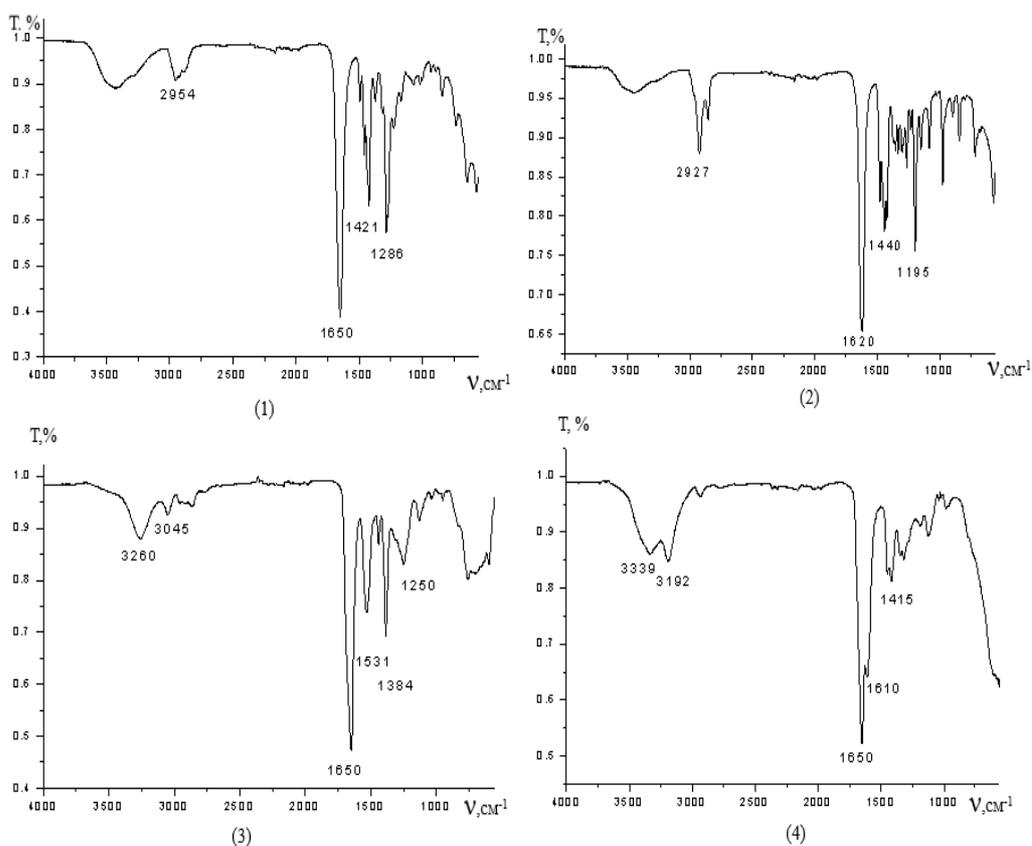


Рис. 3. ИК-спектры водных растворов ПВП (1), ПВК (2), ПВФ (3), ПАА (4).

В табл. 2 приведены отнесения полос поглощения в полученных спектрах. В ИК-спектрах образцов синтезированных полимеров отсутствуют полосы

поглощения $\nu_{C=C}$, отвечающие валентным колебаниям C=C. Это позволяет заключить, что полимеризация мономеров протекает за счёт раскрытия двойной связи винильной группы. Следует отметить, что увеличение частоты валентных колебаний ОН-групп молекул воды, связанных с >C=O-группой полимеров, в частности ПВК, может свидетельствовать об ослаблении водородной связи в полимер-гидратном комплексе [10].

Таблица 2

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах водных растворов

Волновое число, ν , см ⁻¹	Отнесение полос
612	Деформационные колебания группы C-H
1108	Валентные колебания группы -C-N-
1292	Деформационные колебания группы C=O
1443	Плоские деформационные колебания группы C-H
1655	Валентные колебания группы -C=O-; полоса Амид I
2949	Симметричные валентные колебания группы -CH ₃
2980	Симметричные валентные колебания группы =CH ₂
3494	Валентные колебания группы N-H
3620, 3601	Колебания свободной ОН-группы полимеров

Полученные полимеры успешно применяют для извлечения из водных растворов гидратированных комплексов металлов и других веществ. Карбоцепные полимеры на основе *N*-виниламидов с алифатическими и циклическими заместителями наряду с комплексообразующей способностью к низко- и высокомолекулярным соединениям проявляют термочувствительность, иммуностимулирующую и биологическую активность, флокулирующее действие и сорбционную способность по отношению к ионам металлов, представляют интерес для био- и нанотехнологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе синтезированы полимеры различного строения на основе *N*-виниламида: поли-*N*-винилпирролидон, поли-*N*-винилкапролактан, поли-*N*-винилформамид и полиакриламид с молекулярной массой от 10000 до 94000. Приведены условия полимеризации, включающие температуры кипения и плавления, время синтеза, концентрацию мономеров и инициатора.
2. Из полученных экспериментальных данных рассчитана характеристическая вязкость и средневязкостная молекулярная масса полимеров, которые влияют на их физико-химические свойства и комплексообразующую способность.
3. Полимеры охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, приведены их характеристические частоты. Отнесение полос в ИК-спектрах водных

растворов полимеров позволило установить структуру полимер-гидратных комплексов.

Список литературы

1. Кирш Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю. Э. Кирш. – М.: Наука, 1998. – 254 с.
2. Быковский Д. В. Влияние строения бокового азольного заместителя на экстракционные способности сополимеров на основе N-виниламидов / Д. В. Быковский, В. А. Кузнецов, А. В. Сорокин [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, № 5. – С. 804–811.
3. Панарин Е. Ф. Синтез и иммуномоделирующие свойства поли-N-винилформамида / Е. Ф. Панарин, Н. А. Нестерова, И. И. Гаврилова [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2010. – Т. 44, № 10. – С. 7–8.
4. Мокшина Н. Я. Разделение бинарных смесей гистидина, пролина и метионина в экстракционных системах на основе водорастворимых полимеров винилового ряда / Н. Я. Мокшина, Д. В. Быковский, Г. В. Шаталов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71, № 2. – С. 208–211.
5. Шутилин Ю. Ф. Физикохимия полимеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: ВГУИТ, 2012. – 840 с.
6. Kuznetsov V. A. Synthesis of N-vinylformamide and 1-vinyl-(1-methacryloyl)-3,5-dimethylpyrazole copolymers and their extraction ability in relation to histidine in water-salt media / V. A. Kuznetsov, M. S. Lavlinskaya, I. V. Ostankova [et al.] // Polymer bulletin. – 2018. – Vol. 75, № 3. – P. 1237–1251.
7. Мокшина Н. Я. Экстракционные системы на основе N-винилформамида для извлечения и разделения циклических аминокислот / Н. Я. Мокшина, В. М. Шкинев, О. А. Пахомова [и др.] // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2020. – Т. 492–493, № 1. – С. 13–17.
8. Чурилина Е. В. Полимеры на основе N-винилкапролактама / Е. В. Чурилина, Г. В. Шаталов. – Воронеж: ВГТА, 2011. – 171 с.
9. Шаталов Г. В. Экстракция метионина в двухфазных водно-солевых системах с циклическими поли-N-виниламидами / Г. В. Шаталов, Д. В. Быковский, Н. Я. Мокшина [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, № 7. – С. 73–77.
10. Шаталов Г. В. Сополимеры N-винилкапролактама с 1-винил- и 1-мета-крилоил-3,5-диметилпиразолом в качестве сорбентов незаменимых α -аминокислот в жидко- и твердофазной экстракции / Г. В. Шаталов, М. С. Лавлинская, О. А. Пахомова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, Вып. 1. – С. 112–118.
11. Панарин Е. Ф. Полимеры – носители биологически активных веществ / Е. Ф. Панарин, Н. А. Лавров, М. В. Соловский, [и др.] – СПб.: Профессия, 2014. – 304 с.
12. Трофимов Б. А. N-Винилпироллы / Б. А. Трофимов, А. И. Михалева. – Новосибирск: Наука, 1984. – 262 с.
13. Mokshina N. Ya. Application of Water-Soluble Polymers for Extraction Separation of Amino Acids of Various Structures / N. Ya. Mokshina, D. V. Bykovskiy, G. V. Shatalov [et al.] // American Journal of Applied Sciences. – 2015. – № 12. – P. 1032–1041.
14. Мокшина Н. Я. Экологически безопасные системы на основе водорастворимых полимеров для экстракции и определения аминокислот / Н. Я. Мокшина, Г. В. Зибров, В. П. Закусилов [и др.] // Экология урбанизированных территорий. – 2020. – № 4. – С. 26–32.
15. Коренман Я. И. Закономерности экстракции витаминов группы В синтетическими водорастворимыми полимерами / Я. И. Коренман, А. В. Зыков, Н. Я. Мокшина [и др.] // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 11. – С. 2142–2146.

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF ECOLOGICALLY SAFE WATER-SOLUBLE POLYMERS BASED ON N-VINYLAMIDE

Mokshina N. Ya.¹, Pakhomova O. A.², Sokolova A. V.², Zakusilov V. P.¹, Kuznetsov I. E.¹

¹*Military educational and scientific center of the Air Force "Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin", Voronezh, Russia*

²*Yelets State University named after I. A. Bunin, Yelets, Russia*

E-mail: moksнад@mail.ru

The article provides a rationale for the synthesis of environmentally friendly water-soluble polymers based on N-vinyl amide, used in various technological processes. The relevance of the work is associated with solving environmental problems of creating biodegradable materials and minimizing the negative impact of polymer materials on the environment. The aim of the work was to synthesize and characterize polymers based on N-vinylamide. The conditions for the synthesis of poly-N-vinylpyrrolidone, poly-N-vinylcaprolactam, poly-N-vinylformamide and polyacrylamide, including the temperature and time of synthesis, have been developed. Alcohols of various structures, hexane and distilled water were used as solvents; thermal initiation was carried out using dinitrile azo-bis-isobutyric acid. The viscosity average molecular weight and intrinsic viscosity of the obtained polymers were calculated. Polymers with molecular weights from 10,000 to 94,000 were obtained by radical polymerization. Polymers of the poly-N-vinylamide series are characterized by the presence of a hydration shell consisting of several layers. The structure of the hydration shell of poly-N-vinylcaprolactam, in which water molecules form hydrogen bonds with the carbonyl group of the polymer, is presented. To characterize the polymers, the IR spectra of their aqueous solutions were obtained, and the assignment of absorption bands in the obtained spectra was given. The synthesized polymers have good complexing ability, which expands the possibilities of their application for the extraction of inorganic and organic substances.

Keywords: water-soluble polymers, synthesis, molecular weight, intrinsic viscosity, IR spectroscopy.

References

1. Kirsch Yu. E. *Poly-N-vinylpyrrolidone and other poly-N-vinyl amides*, 254 p. (Moscow: Moscow: Nauka, 1998) (in Russ.).
2. Bykovskii D. V., Kuznetsov V. A., Sorokin A. V., Lavlinskaya M. S. The effect of the side azole substitutes on extraction ability of the copolymers based on N-vinylamides, *Sorption and chromatographic processes*, **17** (5), 804 (2017) (in Russ.).
3. Panarin E. F., Nesterova N. A., Gavrilova I. I., Ivanova N. P., Belokhvostova A. T., Potapenkova L. S. Synthesis and immunomodulating properties of poly-N-vinylformamide, *Chemical and pharmaceutical journal*, **44** (10), 7 (2010). (in Russ.).
4. Mokshina N. Ya., Bykovskiy D. V., Shatalov G. V., Pakhomova O. A. Separation of binary mixtures of histidine, proline and methionine in the extraction systems based on water-soluble polymers of the vinyl series, *Journal of Analytical Chemistry*, **71** (2), 201 (2016).
5. Shutilin Yu. F. *Physicochemistry of polymers*, 804 p. (Voronezh: VGUIT, 2012) (in Russ.).

6. Kuznetsov V. A., Lavlinskaya M. S., Ostankova I. V., Shatalov G. V., Shikhaliev Kh. S., Ryzhkova E. A. Synthesis of N-vinylformamide and 1-vinyl-(1-methacryloyl)-3,5-dimethylpyrazole copolymers and their extraction ability in relation to histidine in water-salt media, *Polymer bulletin*, **75** (3), 1237 (2018).
7. Mokshina N. Ya., Shkinev V. M., Shatalov G. V., Pakhomova O. A., Spivakov B. Ya. Extraction systems based on N-vinylformamide for the extraction and separation of cyclic amino acids, *Doklady Chemistry*, **493** (2), 113, (2020).
8. Churilina E. V., Shatalov G. V. *Polymers based on N-vinylcaprolactam*, 171 p. (Voronezh: VGTA, 2011) (in Russ.).
9. Bykovskiy D. V., Shatalov G. V., Mokshina N. Ya., Kuznetsov V. A., Poyarkova T. N. Extraction of methionine in two-phase water-salt systems with cyclic poly-N-vinyl amides, *Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology*, **57** (7), 73 (2014). (in Russ.).
10. Shatalov G. V., Luvlinskaya M. S., Kuznetsov V. A., Pakhomova O. A., Mokshina N. Ya. Copolymers of N-vinylcaprolactam with 1-vinyl- and 1-methacryloyl-3,5-dimethylpyrazole as sorbents of essential α -amino acids in liquid and solid phase extraction, *Journal of Applied Chemistry*, **89** (1), 140 (2016).
11. Panarin E. F., Lavrov N. A., Solovsky M. V., Shalnova L. N. *Polymers – carriers of biologically active substances*, 304 p. (SPb : Professiya, 2014) (in Russ.).
12. Trofimov B. A., Mikhalev A. I. *N-Vinilpirolly [N-Vinylpyrrolly]*, 262 p. (Novosibirsk: Nauka, 1984) (in Russ.).
13. Mokshina N. Ya., Bykovskiy D. V., Pakhomova O. A., Shatalov G. V. Application of Water-Soluble Polymers for Extraction Separation of Amino Acids of Various Structures, *American Journal of Applied Sciences*, (12), 1032 (2015).
14. Mokshina N. Ya., Zibrov G. V., Zakusilov V. P., Kuznetsov I. E., Larionov A. N. Environmentally friendly systems based on water-soluble polymers for extraction and determination of amino acids, *Ecology of urbanized territories*, (4), 26, (2020). (in Russ.).
15. Korenman Ya. I., Zykov A. V., Mokshina N. Ya., Bykovskiy D. V., Shatalov G. V. Regularities of the extraction of B-vitamins, synthetic water-soluble polymers, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **85** (11), 2000, (2011).