

УДК 541.678.745

Е. К. ФОМИНА¹, Е. В. ГРИНЮК²,
Г. В. БУТОВСКАЯ¹, Л. П. КРУЛЬ^{2,1}**МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С СОПОЛИМЕРОМ
АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА НАТРИЯ**¹*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Определен состав продуктов взаимодействия ионов микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия. Установлено, что мольное отношение карбоксилатных групп сополимера и ионов металлов в водном растворе определяет тип образующейся связи ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) с карбоксилатными группами, а также возможное участие амидной группы в комплексообразовании. Показано, что воздействие ионизирующего излучения на водные растворы сополимера, приводящее к разветвлению его цепи, увеличивает время пролонгированного высвобождения Cu(II). Эффект пролонгирования может быть также усилен при использовании композитов сополимера с простыми ионными, а не комплексными солями микроэлементов. Предложен способ предотвращения коллапса гидрогелей на основе сополимера в присутствии микроэлементов, обеспечивающий увеличение содержания микроэлемента в смеси с гидрогелем при сохранении высокого водопоглощения.

Composition of the products of microelements ions interaction with poly(acrylamide-sodium acrylate) has been determined. The molar ratio of carboxylate groups of the copolymer and metal ions in aqueous solution has been established to determine a kind of the bonds formed between Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) ions and copolymer carboxylate groups and a possibility of amide group participation in the coordinate bond formation. The copolymer branching under irradiation of its aqueous solutions has been shown to increase a time of Cu(II) ion prolonged release. Prolongation effect can be also intensified using composites of copolymer with simple ionic salts of microelements rather than complex ones. A method has been proposed of collapse prevention of hydrogel based on the copolymer in the presence of microelements, which provides enhanced microelement content in the hydrogel composite maintaining a high water consumption.

Ключевые слова: сополимер акриламида с акрилатом натрия; ионы Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II); макромолекулярные металлокомплексы; разветвление цепи макромолекулы; гидрогели.

Keywords: copolymers of acrylamide with sodium acrylate; ions of Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II); macromolecular metal complexes; branching of macromolecule chain; hydrogels.

В современном растениеводстве применяют научно обоснованные приемы возделывания сельскохозяйственных культур и используют огромный ассортимент различных агрохимических препаратов: средства защиты и стимуляторы роста растений, макро- и микроудобрения [1–4].

Микроэлементы (Mn, Cu, Zn, Co, Mo, Fe, B и др.), будучи биологически значимыми, являются модуляторами иммунной системы растения, активируют деятельность металлосодержащих ферментных систем растительной клетки и тем самым усиливают жизнестойкость культуры [5; 6].

Традиционно микроэлементы заделывают в почву, наносят на семена или вегетирующие растения в виде простых ионных солей (сульфатов, нитратов и т. п.). В настоящее время используют микроэлементы в комплексной (хелатной) форме, которая лучше усваивается растениями, что позволяет значительно сократить нормы расхода микроудобрений [7; 8].

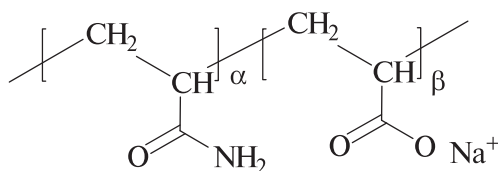
Эффективность применения как хелатных, так и солевых форм микроэлементов часто сильно снижается из-за их осыпания или быстрого смывания почвенной влагой и дождем. Для улучшения адгезионных свойств в состав микроудобрений включают полимеры [9]. Используют водорастворимые или хорошо диспергируемые в воде полимеры (натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт, поливинилацетат, растворимые производные лигнина, полиакриламид (ПАА) [10], полиакрилат натрия, а также сополимер (СП) акриламида с акрилатом натрия (СП АА с АNa) [3; 4; 11–13]). Выбор полимера для микроудобрений определяется его способностью хорошо совмещаться со всеми компонентами без расщепления композиций и максимально пролонгировать их действие за счет физической адсорбции или хемосорбции.

В состав макромолекул СП АА с АNa входят два вида функциональных групп: амидные и карбоксилатные. Известно, что функциональные группы СП образуют с ионами *d*-элементов донорно-акцепторные и (или) ионные связи [14; 15]. Однако до сих пор невыясненными остаются вопросы: с какой именно функциональной группой СП взаимодействует ион двухвалентного металла микроудобрений, какова природа связи между ионом металла и СП (координационная или ионная), как влияет такое взаимодействие на фазовое состояние системы водный раствор СП АА с АNa — ионы микроэлемента, как увеличить пролонгирующие свойства микроудобрений, можно ли рассматривать полимер не только в качестве адгезионного вещества, но и хелатирующего агента, как создать композиции с высоким содержанием микроэлементов и избежать при этом фазового разделения системы, а также сохранить водопоглощающие свойства?

Таким образом, актуальность изучения взаимодействия СП АА с АNa с ионами микроэлементов определяется потребностями сельскохозяйственной отрасли в агрохимических препаратах, включающих микроэлементы и СП АА с АNa, а также гидрогели на его основе, и недостаточной изученностью макромолекулярных металлокомплексов (ММК) в системе СП АА с АNa — микроэлементы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных высокомолекулярных соединений использовали сополимеры АА с АNa, полученные радикальной сополимеризацией в водном растворе мономеров АА и АNa с помощью иницилирующей окислительно-восстановительной системы персульфат аммония (ПСА) – сульфит натрия [16]. Также применяли промышленно производимый препарат ВРП-3 (ТУ РБ 00280198.024–99), представляющий собой водно-солевой раствор СП АА с АNa, полученный щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна с последующей нейтрализацией уксусной кислотой (ГПАН) и частично гидролизованной ПАА Alcoflood 254s («SNF Floerger», Франция).



Состав СП, оцененный методами потенциометрического титрования и спектроскопии ЯМР¹³C, а также значения характеристической вязкости $[\eta]$ и средневязкостных молекулярных масс $\langle M_{\eta} \rangle$ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав сополимеров АА с АNa и их молекулярные массы

Мольная доля АNa в смеси мономеров, α	Мольная доля звеньев АNa в сополимере, β	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г	Средневязкостная молекулярная масса $\langle M_{\eta} \rangle \cdot 10^{-6}$, Да
Синтезированные сополимеры			
0	0,00	2,45	0,77
0,2	0,15	6,87	1,47
0,4	0,27	7,29	1,15
0,6	0,40	6,41	0,84
1,0	1,00	2,36	0,50
ГПАН			
–	0,78	1,02	0,09
Alcoflood 254s («SNF Floerger», Франция)			
–	0,04	1,80	0,45

Объектами исследования также были полиэлектролитные гидрогели (ПЭГГ) на основе СП АА с АNa, полученные путем радиационного или химического сшивания водных растворов СП. Конфигурацию макромолекул

СП изменяли путем воздействия ионизирующего излучения [17]. Облучение вели на установке РХМ-γ-20. Величину дозы варьировали от 2 до 40 кГр. Водные растворы СП (15–40 масс. %) сшивали продуктами термического разложения ПСА. Концентрацию ПСА ($C_{\text{ПСА}}$) варьировали от 1 до 10 % от массы сухого полимера. Время сшивания ($t_{\text{сш}}$) полученных растворов при 90 °С составляло 2 ч [18]. ПЭГГ сушили в термошкафу при 40 °С, после чего их измельчали и просеивали через сито с диаметром пор 0,8 мм. В экспериментах по определению кинетики набухания использовали порошок ПЭГГ с размером частиц менее 0,8 мм [18]. Определение равновесной (α_p), максимальной (α_{max}) степени набухания ПЭГГ и величины гель-фракции в дистиллированной воде и водных растворах солей проводили по стандартным методикам гравиметрическим методом [17–19].

Для установления значения pK_a сополимера использовали известный способ оценки кислотно-основных свойств водорастворимого полиэлектролита [20], по которому сначала получали гидрогель на его основе, а затем определяли значения степени набухания полученного гидрогеля при различных рН и постоянной ионной силе раствора. Строили зависимость степени набухания от рН. Значение pK_a находили, как значение рН на середине восходящей ветви полученной кривой, а также в соответствии с уравнением

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{COO}^-]}{[\text{COOH}]},$$

где $[\text{COO}^-]$ и $[\text{COOH}]$ – концентрация, соответственно карбоксилатных и карбоксильных групп в СП при определенном значении рН.

В качестве микроэлементов были выбраны Cu, Zn, Mn, Co, которые наиболее часто используют в сельскохозяйственной практике. Применяли ацетаты этих металлов $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) и их сульфаты $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), а также динатриевую соль этилендиамина-тетраацетата меди (Cu-ЭДТА) (SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH).

Фазовое состояние систем водный раствор СП АА с АNa – ацетат М(II), где М(II) = Cu(II), Zn(II), Mn(II), определяли визуально через 24 ч после приготовления [16]. Использовали растворы сополимеров с концентрациями $C_{\text{СП}}$, равными 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 масс. %, в которых концентрация Cu(II) ($C_{\text{Cu(II)}}$), Zn(II) ($C_{\text{Zn(II)}}$), Mn(II) ($C_{\text{Mn(II)}}$) составляла 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 и 0,07 масс. %. Выбор значений $C_{\text{СП}}$ и $C_{\text{М(II)}}$ обусловлен тем, что в рабочих растворах для обработки вегетирующих сельскохозяйственных культур используют примерно такие же концентрации.

Продукты взаимодействия ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) с ГПАН в виде порошков изучали методом Фурье-ИК спектроскопии НПВО в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} (спектрометр BRUKER ALPHA с приставкой ATR Di). Полученные спектры нормировали на реперную полосу $1452 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ (дефор-

мационные колебания CH_2 группы). Положение полос поглощения в спектрах определяли по вторым и четвертым производным спектра.

За образованием комплексов в системах водный раствор СП АА с АNa — соль M(II) следили методом абсорбционной спектрофотометрии. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре РВ2201 производства ЗАО «СОЛАР» (Беларусь). Измерения проводились в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм с шагом длины волны 2 нм [16]. Этот метод применяли также для изучения кинетики перехода Cu(II) в воду из пленок на основе ГПАН и сульфата Cu(II) , ГПАН и Cu-ЭДТА [21] и, кроме того, для определения константы устойчивости ($K_{\text{уст}}$) ММК ионов Cu(II) с ГПАН.

Содержание ионов Cu(II) и Na в водных растворах определяли методом атомно-абсорбционного спектрального анализа на спектрофотометре ААS1 (Karl Zeiss (Jena)) [18] и Atomic Absorption Spectrometer ААnalyst 400 (Perkin Elmer).

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на приборе AVANCE-500 (Bruker, Германия) на частоте 126 МГц [22], применяя импульсную последовательность *Inverse-gated*. Запись проводили при температуре 293 К, внутренним стандартом служил сигнал атомов углерода метильной группы трет-бутанола (химический сдвиг $\delta = 30,29$ м. д.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СП АА с АNa содержат два вида функциональных групп (амидные и карбоксилатные), которые можно рассматривать в качестве потенциальных лигандов для образования комплексной связи с ионами микроэлементов Cu(II) , Zn(II) , Mn(II) , Co(II) . Вероятность участия карбоксилатной группы в образовании комплексной (или ионной) связи выше из-за наличия на ней электрического заряда, но атомы кислорода и азота амидной группы также могут использовать свои неподеленные электронные пары для донорно-акцепторного взаимодействия с вакантными орбиталями ионов d -элементов.

Для применения в растениеводстве необходимо сохранить водорастворимость образующихся ММК ионов микроэлементов с СП АА с АNa, так как их наносят на семена и вегетирующие растения через форсунки специальных машин. Притом известно, что взаимодействие СП АА с АNa с ионами многовалентных металлов может сопровождаться изменением фазового состояния системы водный раствор СП АА с АNa — ион M(II) , в частности выпадением осадка за счет образования внутримолекулярного гидрофобного комплекса [23]. Кроме того, на растворимость комплекса может оказывать влияние природа функциональной группы и дентатность образующегося ММК.

Для COO^- группы, связанной с катионом металла, возможны следующие конфигурации: моно- или бидентатный комплекс, мостиковая, псевдомостиковая или ионная связь [24] (рис. 1).

Наличие той или иной конфигурации определяют по разнице значений волновых чисел для валентных асимметричных (ν_a) и симметричных (ν_s) колебаний связи C=O в карбоксилатной группе ($\Delta\nu_{a-s}$). Величина $\Delta\nu_{a-s}$ для

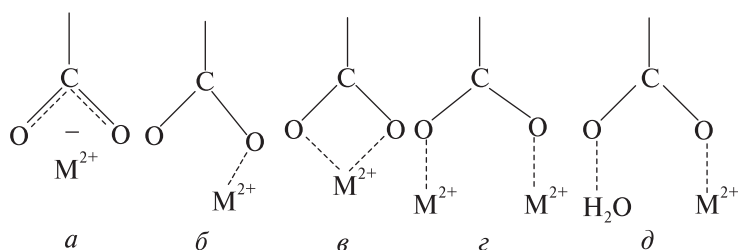


Рис. 1. Возможные конфигурации для COO^- группы, связанной с катионом металла (M^{2+}) [24]: *а* – ионная; *б* – монодентатная; *в* – бидентатная; *г* – мостиковая; *д* – псевдомостиковая связь

различных видов связывания убывает в ряду [24]: $\Delta\nu_{a-s}$ (монодентатный) $>$ $>$ $\Delta\nu_{a-s}$ (ионный) $\sim \Delta\nu_{a-s}$ (мостиковый) $>$ $\Delta\nu_{a-s}$ (бидентатный).

На рис. 2 представлены фрагменты вторых производных Фурье-ИК-спектров в диапазоне волновых чисел от 1350 до 1700 см^{-1} , относящихся к

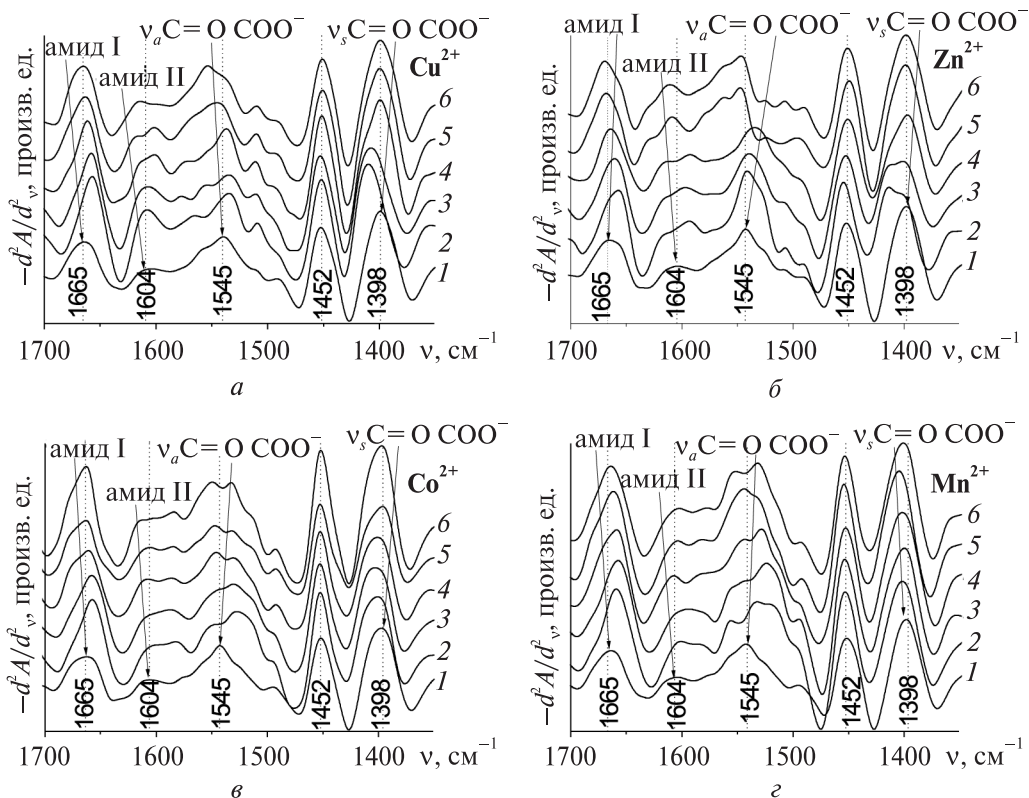


Рис. 2. Фрагменты вторых производных Фурье-ИК-спектров ГПАН и ММК ионов $\text{M}(\text{II})$ с ГПАН в области волновых чисел $1350\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$: *1* – ГПАН; ММК $\text{M}(\text{II})$ с ГПАН при мольном отношении $\text{COO}^- : \text{M}(\text{II})$; *2* – $1 : 1$; *3* – $2 : 1$; *4* – $3 : 1$; *5* – $4 : 1$; *6* – $5 : 1$, где $\text{M}(\text{II})$ – Cu (*а*), Zn (*б*), Co (*в*), Mn (*г*)

исходному ГПАН и продуктам взаимодействия ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с ГПАН, полученным при мольных отношениях группы COO⁻ и ионов M(II) в первоначальной смеси от 1 : 1 до 5 : 1.

Найденные по вторым производным Фурье-ИК-спектров ГПАН (см. рис. 2, кривая 1) полосы поглощения с максимумами при 1545 см⁻¹ и 1398 см⁻¹ были отнесены на основании литературных данных к валентным асимметричным колебаниям связи C=O карбоксилатной группы и валентным симметричным колебаниям связи C=O этой группы соответственно [25–27].

Значение $\Delta\nu_{a-s}$, рассчитанное по данным спектров для исходного сополимера, карбоксилатная группа которого образует ионную связь с Na⁺, составляет 146 см⁻¹. Величина $\Delta\nu_{a-s}$, определенная по данным спектров продуктов взаимодействия ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с ГПАН, полученных при мольных отношениях COO⁻ : M(II) 1 : 1 и 2 : 1, равна 123–135 см⁻¹ в зависимости от природы металла. Следовательно, при высоком содержании металла в системе с СП все ионы металлов образуют комплексы, имеющие значения величины $\Delta\nu_{a-s}$ меньшие, чем для ионного связывания, что свидетельствует об образовании бидентатных комплексов.

При уменьшении количества ионов металлов, добавляемых к СП (мольное отношение COO⁻ : M(II) 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1), величина $\Delta\nu_{a-s}$ становится равной 150–164 см⁻¹, что выше, чем для ионного связывания. Это – подтверждение образования монодентатных комплексов или псевдомостиковых связей. Изменение дентатности комплекса в этом случае, вероятно, можно связать с увеличением количества молекул воды и уменьшением количества ионов M(II), которые конкурируют за образование связи с карбоксилатной группой СП [28].

Кроме того, в Фурье-ИК-спектрах продуктов взаимодействия ионов изученных металлов с ГПАН при мольных отношениях COO⁻ : M(II) 1 : 1 и 2 : 1 наблюдается сдвиг полосы амид I (валентные симметричные колебания связи C=O амидной группы) к значениям волнового числа 1656–1659 см⁻¹ (см. рис. 2, кривые 2 и 3) по сравнению со значением 1665 см⁻¹ для полосы амид I у исходного СП (см. рис. 2, кривая 1). Этот сдвиг может быть связан как с образованием донорно-акцепторной связи атома кислорода амидной группы с ионами металлов, так и изменением степени гидратации карбонильной группы в составе амидной, поскольку значительно уменьшается гидратация карбоксилатных групп, расположенных в соседних звеньях макромолекул СП и принимающих участие в образовании бидентатных гидрофобных ММК.

В спектрах ММК (см. рис. 2, а, б) меняется положение и полосы амид II (деформационные колебания N–H в –CONH₂-группе) по сравнению со спектром исходного СП. Этот сдвиг может быть обусловлен изменением степени гидратации NH₂-групп, силы водородных связей, а также донорно-акцепторным взаимодействием атомов азота амидной группы с ионами изученных металлов. Наибольшие изменения в области полосы амид II заметны в спектрах ММК, полученных при мольных отношениях COO⁻ : M(II) 1 : 1 и 2 : 1 (высо-

кая концентрация ионов металлов в смеси с ГПАН). Это особенно выражено для ионов Cu(II) . Сдвиг полосы поглощения амид II (рис. 3, б), вероятно, обусловлен образованием нового соединения, у которого ионы Cu(II) связаны с атомом азота амидной группы. Образование новой связи подтверждается и значительным увеличением интенсивности указанной полосы, что можно связать с изменением коэффициентов экстинкции. Полученный результат согласуется с данными работ [29; 30], в которых методом ЯМР ^1H показано, что в образовании макромолекулярного металлокомплекса полиглутаминовой кислоты с ионами Co(II) , Cu(II) при их высокой концентрации в растворе участвует не только карбоксилатная группа, но и атом азота NH -группы пептидной связи.

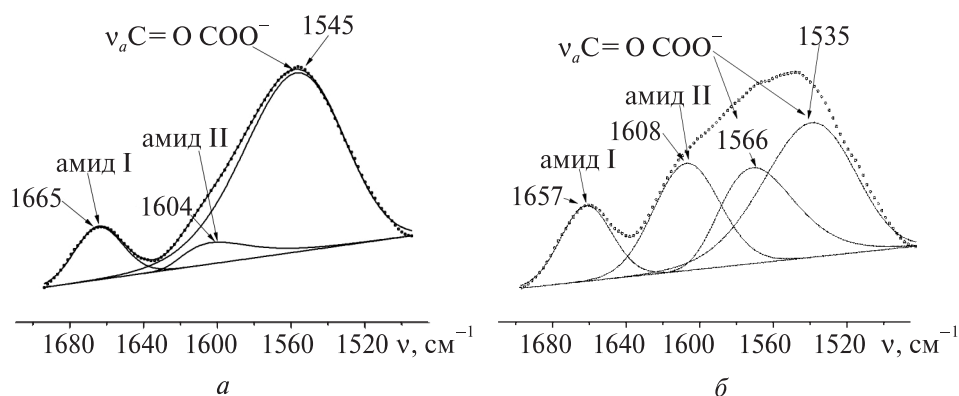


Рис. 3. Разложение полос поглощения в области $1670\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ Фурье-ИК-спектров ГПАН (а) и ММК ионов Cu(II) с ГПАН (б): мольное отношение $\text{COO}^- : \text{Cu(II)}$ – 1 : 1

При подготовке образцов для исследования ММК методом Фурье-ИК-спектроскопии выясняется, что при мольных отношениях $\text{COO}^- : \text{M(II)}$ 1 : 1 и 2 : 1 образуются нерастворимые в воде продукты взаимодействия ионов металлов с СП. При мольных отношениях $\text{COO}^- : \text{M(II)} > 2 : 1$ формируются растворимые комплексы. Для применения в растениеводстве пригодны только растворимые ММК, за образованием которых можно следить методом электронной спектрофотометрии.

Так, в электронных спектрах поглощения продуктов взаимодействия ГПАН с сульфатом Cu(II) в водном растворе в УФ-области появляются максимумы при 250 и 375 нм, отсутствующие в спектрах как исходного СП, так и в спектрах сульфата Cu(II) . В видимой области (рис. 4) наблюдается гипсохромный сдвиг максимума, соответствующего сульфату Cu(II) . Максимум поглощения при $\lambda \approx 800\text{ нм}$, характерный для водного раствора CuSO_4 , исчезает, но появляется максимум при $\lambda \approx 720\text{ нм}$, что отмечали в [31]. Изменение электронных спектров поглощения обусловлено разрушением ионной связи Cu(II) – сульфат-ион, сопровождающимся формированием ММК.

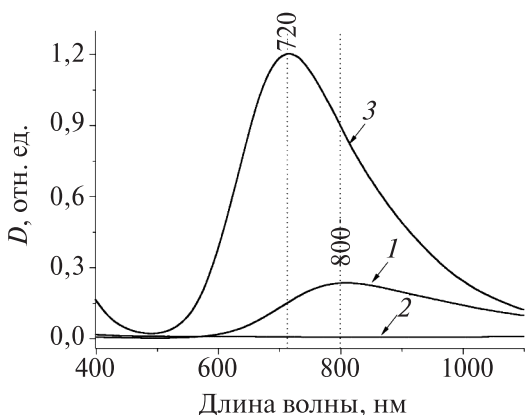


Рис. 4. Участки электронных спектров поглощения в видимой и ближней ИК-области водных растворов ГПАН при добавлении сульфата Cu(II) :
1 – сульфат Cu(II) ; 2 – ГПАН;
3 – ГПАН с добавлением Cu(II) ;
 $C_{\text{COO}^-} = 96,5 \text{ ммоль/дм}^3$;
 $C_{\text{Cu(II)}} = 20 \text{ ммоль/дм}^3$

Величина оптической плотности полос поглощения при $\lambda \approx 250$ (рис. 5, а), 375 и 700 нм (рис. 5, б) увеличивается с ростом содержания мольной доли звеньев ANa в СП [16]. Это подтверждает преимущественное участие карбоксилатной группы в образовании комплекса с ионами Cu(II) при их низкой концентрации в растворе СП. Некоторое смещение максимума полос поглощения ММК для СП с различным содержанием β указывает на возможное изменение состава комплекса при изменении состава СП.

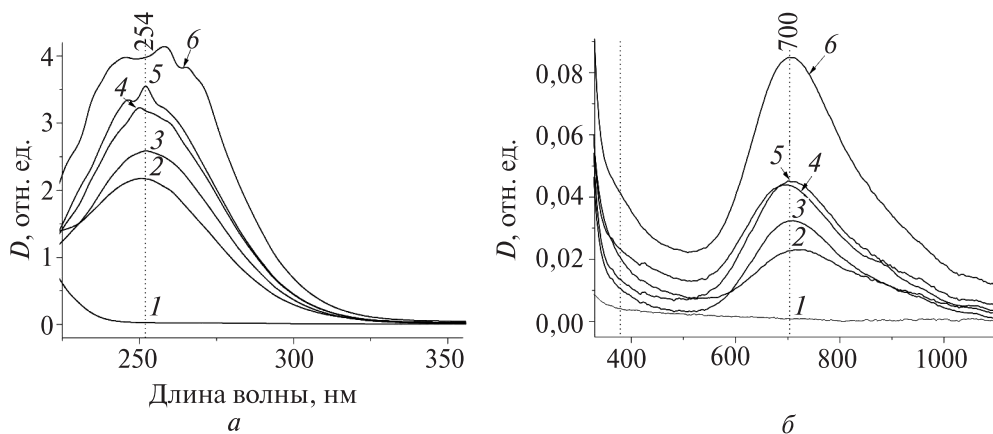


Рис. 5. Участки электронных спектров поглощения водных растворов СП AA с ANa с различной мольной долей звеньев ANa (β) при добавлении Cu(II) в УФ (а) и видимой области (б):
 β : 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,27; 4 – 0,40; 5 – 0,45; 6 – 1,0; $C_{\text{СП}} : C_{\text{Cu(II)}} = 17 : 1$; pH 7

Необходимо отметить, что процессы комплексообразования, протекающие в водных растворах СП AA с ANa и ионов микроэлементов, зависят от конформации макромолекул СП и реакционной способности ионов металлов. При добавлении солей микроэлементов Cu(II) , Zn(II) , Mn(II) , Co(II) (например, сульфатов) к раствору СП AA с ANa происходит изменение pH, связанное

с гидролизом солей, при котором меняется концентрация свободных ионов металлов в растворе. В свою очередь, изменение рН влияет на конформацию макромолекул полиэлектролита, которым является СП АА с АNa. Свернутая в клубок макромолекула принимает более развернутую конформацию при переходе из кислых и слабокислых сред к нейтральным и слабощелочным.

Из-за этого важно определять кислотно-основные свойства СП (значения его pK_a) [20]. Зависимость степени набухания ПЭГГ на основе ГПАН от рН раствора, ионная сила которого эквивалентна 0,01 М NaCl, представлена на рис. 6, где видно, что происходит резкое увеличение степени набухания от значения рН около 1,5 до 5.

При $pH \approx 3,5$ концентрация карбоксилатных и карбоксильных групп в составе макромолекулы СП одинаковы ($C_{COO^-} = C_{COOH}$) и $pK_a \approx 3,5$. При $pH > 3,5$ более 50 % карбоксильных групп ГПАН диссоциированы. Известно [20], что диссоциация карбоксильной группы и превращение ее в заряженную карбоксилатную увеличивает способность СП к образованию координационной связи с ионами $M(II)$, так как на первой стадии взаимодействия имеет место электростатическое притяжение. В то же время при высоких значениях рН существенно снижается концентрация свободных ионов $M(II)$ вследствие образования нерастворимых гидроксидов [31].

На рис. 7 представлены участки электронных спектров поглощения водных растворов ГПАН, содержащих соль $Cu(II)$, в которые дополнительно вводили 0,1 М HCl для получения растворов определенной кислотности. Эффективность взаимодействия ионов $Cu(II)$ с ГПАН увеличивается при подкислении раствора (кривые 1, 2, 3 на рис. 7).

Как видно на рис. 7, а, плечо при $\lambda \approx 375$ нм характерно только для ММК, которые образуются в кислой среде (при рН 3,5; 4,0; 5,1). Аналогичный факт был установлен в [31] для ММК ионов $Cu(II)$ с полиакриловой кислотой, который объяснен образованием двухядерных комплексов происходящим только в кислой и слабокислой среде. При нейтрализации двухядерные комплексы диссоциируют и переходят в одноядерные вследствие разворачивания макромолекулярных цепей. Кроме того, авторы [32] отмечают, что для СП АА с АNa регулярной структуры, в котором звенья АNa отделены друг от друга двумя звеньями АА, а мольная доля звеньев АNa составляет $0,27 \pm 0,01$, полоса погло-

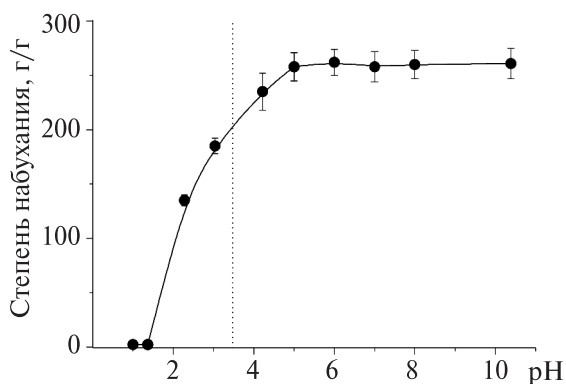


Рис. 6. Зависимость степени набухания ПЭГГ на основе ГПАН от рН в 0,01 М растворе NaCl при $T = 23 \pm 1$ °С. Условия получения ПЭГГ: $C_{ПСА} = 5$ %; $t_{сш} = 120$ мин; $T = 90$ °С

щения при $\lambda \approx 375$ нм отсутствует и в кислой среде. Возможность образования двухядерных комплексов для ГПАН связана с особенностями его состава (высокой мольной долей заряженных звеньев ANa) и спецификой способа получения (щелочной гидролиз ПАН). Для ММК, полученных в щелочной среде (рис. 7), плечо при $\lambda \approx 375$ нм отсутствует и сильно снижается эффективность комплексообразования в целом, что видно по значительному уменьшению величины оптической плотности полосы поглощения при $\lambda \approx 720$ нм.

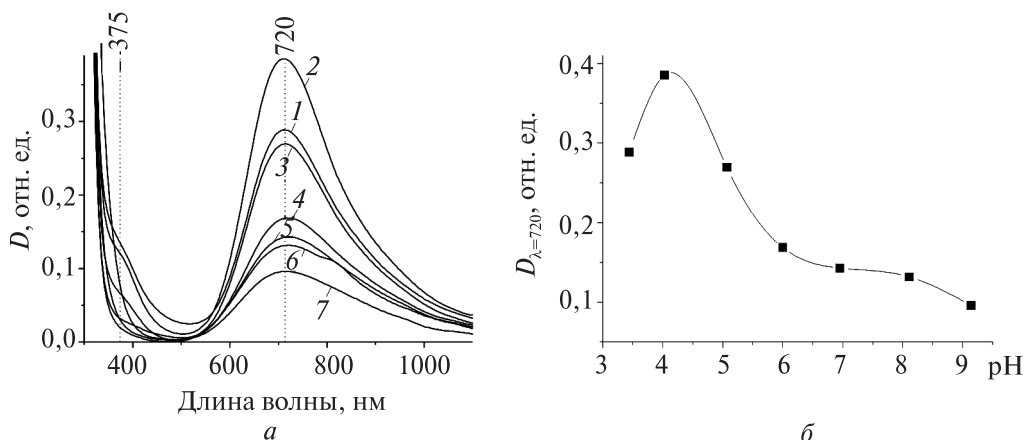


Рис. 7. Участки электронных спектров поглощения водных растворов ГПАН при добавлении Cu(II) (а) и зависимость величины оптической плотности полосы поглощения при $\lambda \approx 720$ нм от рН раствора (б): $C_{\text{COO}^-} = 48,25$ ммоль/дм³; $C_{\text{Cu(II)}} = 3,35$ ммоль/дм³; рН: 1 – 3,5; 2 – 4,0; 3 – 5,1; 4 – 6,0; 5 – 7,0; 6 – 8,1; 7 – 9,1

Влияние рН на взаимодействие ионов Cu(II) с ГПАН мы также изучали методом спектроскопии ЯМР ¹³С [22]. Отнесение наблюдаемых линий в спектре ЯМР ¹³С к соответствующим группам макромолекулы СП АА с ANa было проведено по значениям химических сдвигов и спектрам ДЕРТ, как и в [15] (табл. 2, рис. 8, а).

Таблица 2

Химические сдвиги атомов углерода в различных группах макромолекулы СП АА с ANa в спектре ЯМР ¹³С

Группа, которой принадлежит атом углерода	Обозначение атома углерода	δ , м. д.	δ , м. д.*
$-\text{COO}^-$ (карбоксилатная)	C_1	182,6–186,9	183,9
$-\text{CONH}_2$ (амидная)	C_2	179,7–182,1	180,8
$>\text{CH}$ – (метиновая в α -положении к карбоксилатной)	C_3	43,7–47,8	46,0
$>\text{CH}$ – (метиновая в α -положении к амидной)	C_4	41,3–44,1	43,0
$-\text{CH}_2-$ (метиленовая группа главной цепи)	C_5, C_6	33,8–39,1	36,0

* Указаны значения δ для наиболее интенсивной линии в группе соответствующих сигналов.

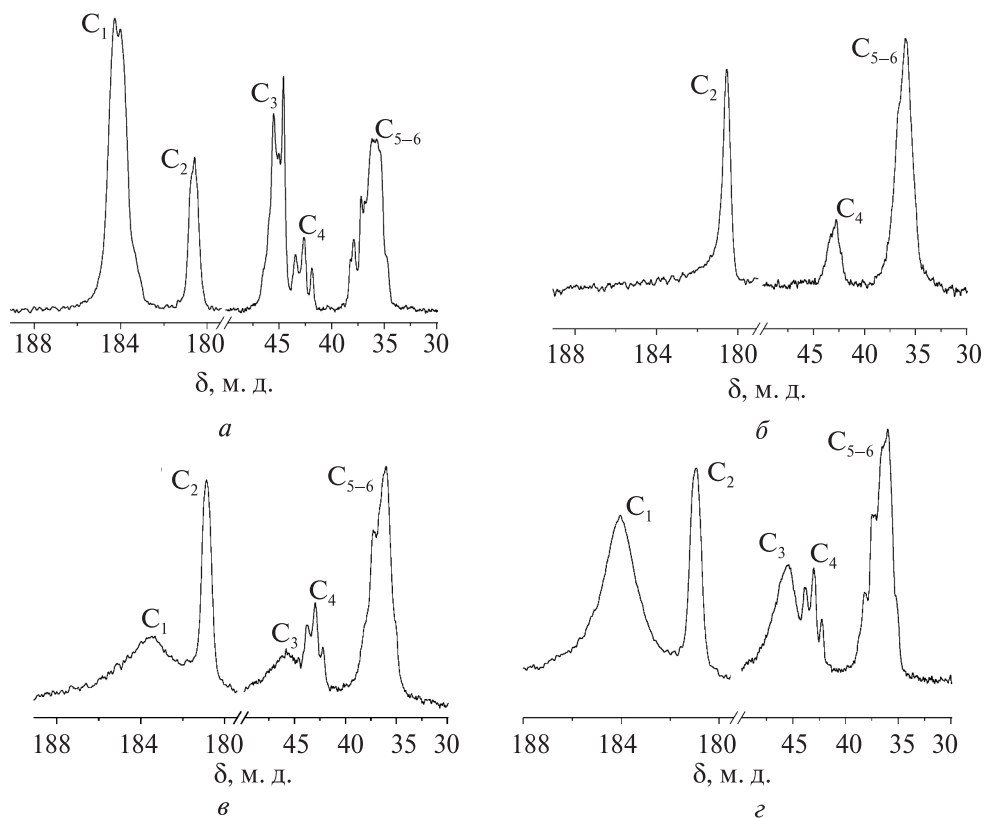


Рис. 8. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C ГПАН (*a*) и ММК Cu(II) с ГПАН при pH 5,0 (*b*); 7,0 (*v*) и 9,0 (*z*) (растворы в D_2O):
мольное отношение $\text{COO}^- : \text{Cu(II)} = 80 : 1$

При добавлении солей парамагнитных ионов Cu(II), Co(II) и Mn(II) к растворам Alcoflood 254s (при мольных отношениях $\text{COO}^- : \text{M(II)}$ 2 : 1 и 4 : 1) и ГПАН ($\text{COO}^- : \text{M(II)}$ – 80 : 1) наблюдали значительный парамагнитный сдвиг сигналов, относящихся к атомам углерода карбоксилатной группы и связанной с ней метиновой группы акрилатного звена СП.

Для сигналов атомов углерода амидной группы и метиновых групп акрилатного звена подобного сдвига не наблюдалось, а их интегральная интенсивность оставалась неизменной, на основании чего был сделан вывод о том, что роль лиганда при образовании комплекса для данных СП при указанных мольных отношениях $\text{COO}^- : \text{M(II)}$ выполняет карбоксилатная группа. Методом ЯМР ^{13}C также показано [22], что комплексообразование ионов Cu(II) с ГПАН протекает наиболее эффективно при pH 5 (рис. 8, *b*), поскольку в нейтральной (pH 7) (рис. 8, *v*) и слабощелочной (pH 9) среде (рис. 8, *z*) наблюдается лишь снижение интегральной интенсивности сигналов атомов углерода карбоксилатной группы и метиновой группы акрилатного звена, в то время

как при рН 5 происходит полное исчезновение сигнала. При всех указанных значениях рН карбоксилатные группы ГПАН полностью диссоциированы ($pK_a \approx 3,5$), поэтому полученные эффекты обусловлены не изменением конформации макромолекулы, а переходом части ионов $Cu(II)$ в малорастворимый гидроксид при более высоких значениях рН.

Важной является впервые установленная нами [22] необходимость подбора отношений концентраций функциональных групп СП, участвующих в комплексообразовании, и ионов металлов с учетом величины парамагнитности иона микроэлемента для определения качественного состава ММК методом спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Кроме того, в [22] выявлено, что высокая лабильность комплексов $Cu(II)$, $Co(II)$ и $Mn(II)$ не позволяет установить их количественный состав методом ЯМР ^{13}C , как это было сделано ранее для инертных (не лабильных) комплексов $Cr(III)$ и СП АА с АNa [33].

Фазовое состояние водных растворов СП АА с АNa в присутствии ионов микроэлементов подробно исследовано в [16]. Обнаружено, что в 0,1–0,5 % водных растворах СП АА с АNa с добавками ионов $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$ в области концентраций 0,03–0,07 масс. % наблюдается выпадение осадка, т. е. образуются две фазы (рис. 9). Формирование геля в изученной области концентраций СП и ионов металлов не происходит. Установлено, что добавление ионов $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$ к водным растворам СП АА с АNa приводит к значительному снижению динамической вязкости перед выпадением осадка. Для ПАА наблюдается некоторое снижение вязкости без образования двух фаз.

На рис. 9, а для примера представлены фазовые диаграммы водных растворов СП АА с АNa с $\beta = 0,40$, содержащих ионы исследуемых микроэлементов. Границы раздела фаз в координатах $C_{M(II)}$ (ммоль/дм³) – C_{COO^-} (ммоль/дм³) ап-

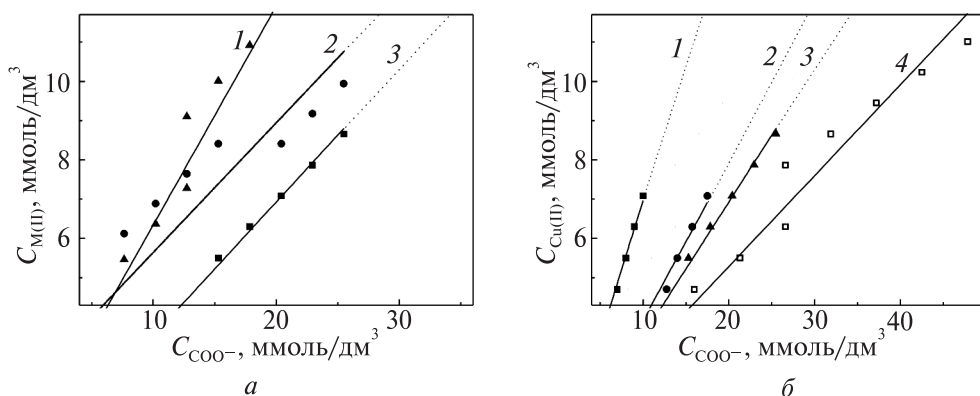


Рис. 9. Фрагменты фазовых диаграмм систем водный раствор сополимера АА с АNa – ацетат $M(II)$:

- а – мольная доля звеньев АNa в сополимере 0,40; $M(II)$ – Mn (1), Zn (2), Cu (3);
б – мольная доля звеньев АNa в сополимере 0,15 (1), 0,27 (2), 0,40 (3), 1,0 (4)

проксимируются с коэффициентом корреляции от 0,79 до 0,96 прямыми, проходящими через начало координат. Для каждой системы правее границы раздела фаз располагается область концентраций СП и ионов металлов, при которых смесь водного раствора СП с исследованными ацетатами представляет гомогенный раствор, а левее — область, в которой присутствуют раствор и осадок. Видно (рис. 9, б), что область «одной фазы» расширяется по мере снижения содержания карбоксилатных групп в СП. Для СП одинакового состава область существования гомогенных растворов увеличивается при возрастании концентрации СП, а также при уменьшении концентрации в растворе ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II) (см. рис. 9, а). Способность смеси водного раствора СП АА с АNa и ионов М(II) к образованию двух фаз снижается в ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

При достижении некоторых критических концентраций ионов М и карбоксилатсодержащих полиэлектролитов происходит дегидратация как карбоксилатных групп, так и ионов металла с образованием гидрофобных ММК состава ML_2 между двумя соседними группами COO^- внутри одной и той же макромолекулы, что сопровождается нейтрализацией заряженных звеньев полиэлектролита и переходом гомогенного раствора в двухфазную систему [23]. Нами [16] установлено, что образование двух фаз происходит при некотором критическом мольном отношении $\text{COO}^- : \text{M(II)}$. Например, для СП с $\beta = 0,15; 0,27; 0,41$ и $1,0$ ионов Cu(II) это мольное отношение составляет соответственно $1,5 : 1; 2,6 : 1; 2,9 : 1$ и $4,0 : 1$. Полученные данные позволяют предположить, что ММК на основе СП с высоким содержанием групп COO^- ($\beta = 0,27$ и $0,40$), обуславливающим выпадение осадка, преимущественно имеют состав CuL_2 и CuL_3^- , где L — группа COO^- , входящая в полимерный лиганд. В случае сополимера с $\beta = 0,15$ невысокая концентрация карбоксилатных групп в единице объема системы приводит к преобладанию комплексов состава CuL^+ и CuL_2 . Для ПАНа в области концентраций СП и ионов Cu(II), которая расположена вблизи границы раздела фаз, преобладают комплексы состава CuL_4^{2-} , а выпадение осадка происходит, когда на один ион металла приходится менее четырех карбоксилатных групп.

В работе [34] обнаружено, что фазовое состояние системы водный раствор ГПАН — соль М(II) зависит от рН. В [22] показано, что образование комплекса в этой системе при рН 5 протекает более интенсивно, чем при рН 7. Из данных рис. 10 видно, что область суще-

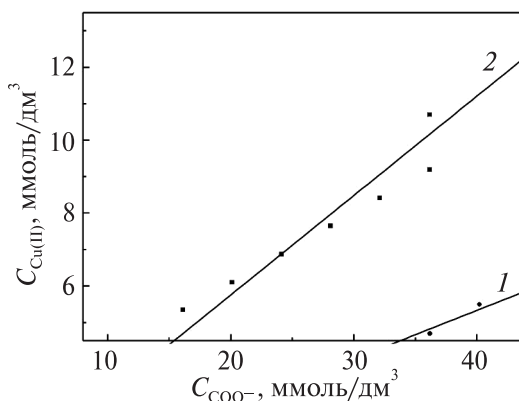


Рис. 10. Фрагменты фазовых диаграмм системы водный раствор ГПАН — ацетат Cu(II); 1 — при рН 5; 2 — при рН 7

ствования гомогенных растворов увеличивается при переходе из слабодиссоциированной (рН 5) в нейтральную область (рН 7), т. е. гомогенность системы возрастает при снижении интенсивности комплексообразования.

Для определения пролонгирующих свойств СП АА с АНа в составе микроудобрений использовали образцы 40 % водно-солевых растворов ГПАН, необлученных и подвергнутых действию γ -излучения (дозы от 2 до 10 кГр) [21]. Определение зависимости динамической вязкости от скорости сдвига показывает, что необлученный ГПАН проявляет свойства ньютоновской жидкости, в то время как облученные образцы обладают псевдопластическими свойствами, что связано с процессами разветвления макромолекул ГПАН, обусловленными совокупностью свободно-радикальных реакций, которые происходят при воздействии ионизирующего излучения на раствор СП.

В [21] показано, что переход Cu(II) в воду из полимерсодержащей пленки протекает медленнее, чем из твердой соли, что приводит к пролонгации действия микроэлемента при его использовании в растениеводстве в виде водного раствора соли, содержащего ГПАН в качестве пленкообразователя. Эффект пролонгации наблюдается как для сульфата Cu(II) , так и для Cu-ЭДТА , однако для сульфата он выражен сильнее вследствие формирования медленно растворяющегося ММК ионов Cu(II) с карбоксилатной группой СП, что было установлено методом абсорбционной спектрофотометрии (рис. 11). Переход от линейной конфигурации цепи ГПАН к разветвленной усиливает пролонгирующий эффект (рис. 12).

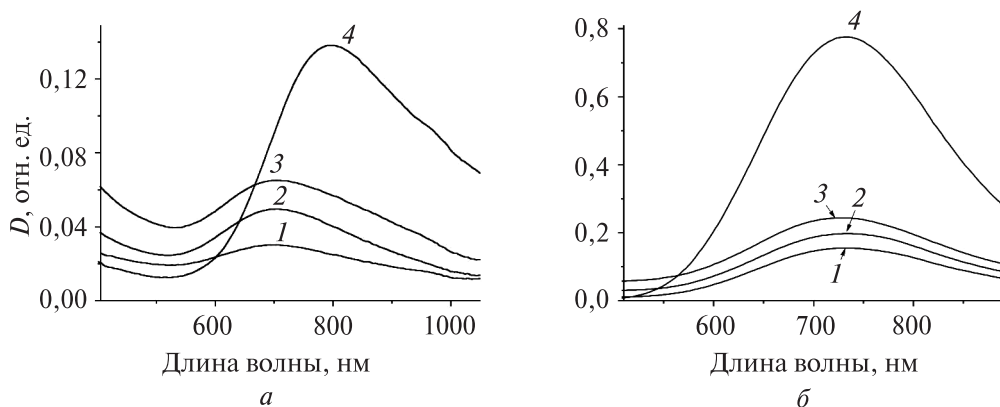


Рис. 11. Участки электронных спектров поглощения образцов ГПАН с добавками солей Cu(II) в видимой и ближней ИК-области:

а – пленки ГПАН с добавкой сульфата Cu(II) (1–3) и сульфат Cu(II) (4);

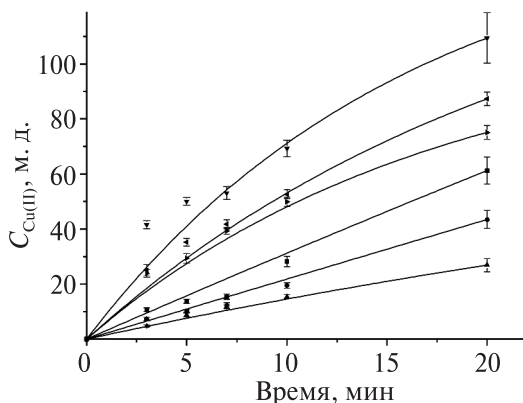
б – пленки ГПАН с добавкой Cu-ЭДТА (1–3) и Cu-ЭДТА (4).

Образцы получены после выдерживания в течение 10 мин

в дистиллированной воде, доза облучения, кГр:

10 (1), 6 (2), 0 (3)

Рис. 12. Зависимость от времени концентрации Cu(II) , перешедшей в воду из пленок на основе необлученного ГПАН (3, 6) и из ГПАН, облученного дозой 6 кГр (2, 5), 10 кГр (1, 4) с добавками Cu-ЭДТА (4–6) и сульфата Cu (1–3)



Константа устойчивости ($K_{уст}$) комплекса ионов Cu(II) с ГПАН при pH 5 была рассчитана на основании данных абсорбционной спектрофотометрии (рис. 13) с использованием уравнения Бенеша – Гильдебранда, как и в работе [35].

Линейный характер зависимости C_L/D_{λ} от $1/C_{Cu}^2$ показывает, что образуется комплекс состава CuL_2 (L – группа COO^- ГПАН). Прямая (рис. 14) описывается функцией $y = 0,02805 + 4,4814 \cdot 10^{-8}x$ с коэффициентом корреляции $r = 0,9918$. Таким образом, для ММК ионов Cu(II) с группами COO^- ГПАН при pH 5 значение молярного коэффициента поглощения полосы 720 нм составляет $(35,65 \pm 3,35) \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$, а $K_{уст}$ равна $(6,26 \pm 0,20) \cdot 10^5$ ($\lg K_{уст} = 5,80 \pm 0,19$).

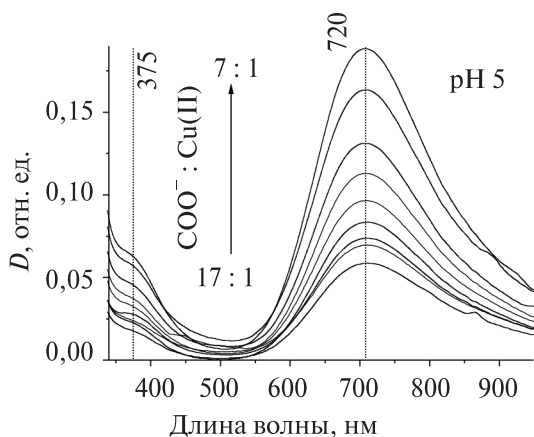


Рис. 13. Участки электронных спектров поглощения водных растворов ГПАН при добавлении ионов Cu(II) : pH 5; $C_{\text{COO}^-} = 9,65 \text{ ммоль/дм}^3$; молярное отношение $\text{COO}^- : \text{Cu(II)}$ от 17 : 1 до 7 : 1

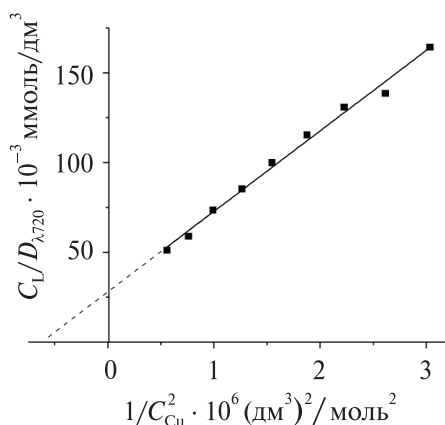


Рис. 14. Зависимость $C_L/D_{\lambda 720}$ от $1/C_{Cu}^2$ для системы водный раствор ГПАН – ионы Cu(II) : pH 5; $C_{\text{COO}^-} = 9,65 \text{ ммоль/дм}^3$; C_{Cu} от 0,574 до 1,34 ммоль/дм³; L – группа COO^- ГПАН

Известно, что $\lg K_{уст}$ комплекса меди с ЭДТА составляет 18,8 [36]. Как отмечено в [37], $K_{уст}$ комплексов меди с полиакриловой кислотой незначительно отличаются от $K_{уст}$ таких комплексов с гидрогелями на ее основе. Таким образом, вводя в систему с ГПАН комплексные соли (например, Cu-ЭДТА) вместо обычных ионных солей Cu(II), можно избежать выпадения осадков при использовании СП, макромолекулы которого имеют линейную или разветвленную структуру, а также предотвратить сильное снижение степени набухания гидрогелей на его основе.

В [18] нами установлено, что в присутствии в воде ионов микроэлементов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) происходит не только снижение величин начальной скорости набухания (v_0) и равновесного набухания (α_p) ПЭГГ на основе ГПАН, сшитого продуктами термического разложения ПСА, но и принципиальное изменение характера набухания, которое становится реверсивным и заканчивается коллапсом гидрогелей (рис. 15, кривая 1).

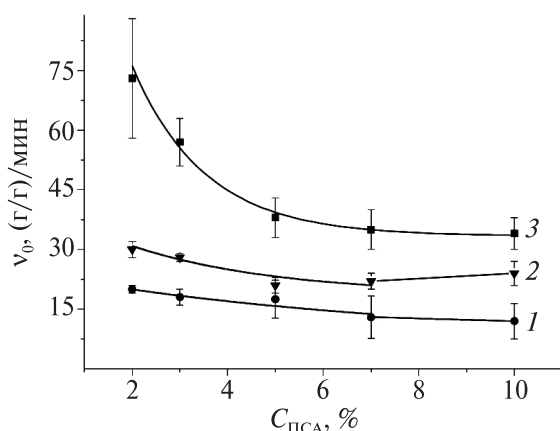


Рис. 16. Зависимость начальной скорости набухания ПЭГГ на основе ГПАН от $C_{ПСА}$ в различных средах: 0,01 М раствор $CuSO_4$ (1); 0,01 М Cu-ЭДТА (2); дистиллированная вода (3)

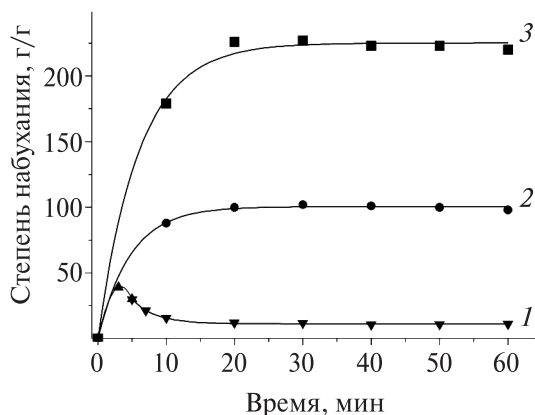


Рис. 15. Кинетические кривые набухания гидрогеля на основе ГПАН в различных средах: 0,01 М раствор $CuSO_4$ (1); 0,01 М Cu-ЭДТА (2); дистиллированная вода (3); $C_{ПСА} = 5\%$

Увеличение концентрации сшивающего агента, использованного при получении гидрогелей, от 2 до 5 масс. %, сопровождается резким снижением начальной скорости набухания и равновесного водопоглощения в воде (с 73 до 38 (г/г)/мин и с 850 до 220 г/г соответственно), тогда как дальнейшее увеличение концентрации сшивающего агента до 5–10 масс. % практически не влияет на v_0 и менее существенно снижает α_p . В 0,01 М растворах $CuSO_4$ и Cu-ЭДТА величины начальной скорости набухания существенно ниже и мало зависят от концентрации сшивающего агента (рис. 16).

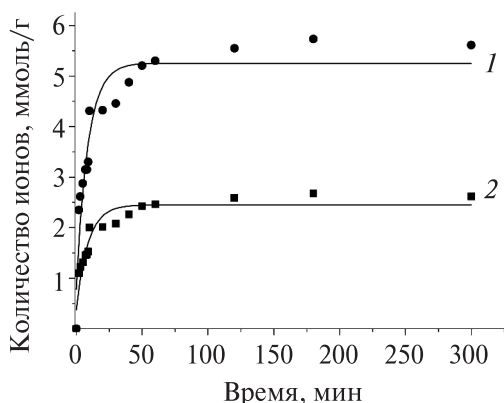


Рис. 17. Кинетические кривые поглощения ионов Cu(II) (1) и выделения ионов Na (2) ПЭГГ на основе ГПАН, полученных при $C_{\text{ПСА}} = 5\%$, в 0,01 М растворе CuSO_4

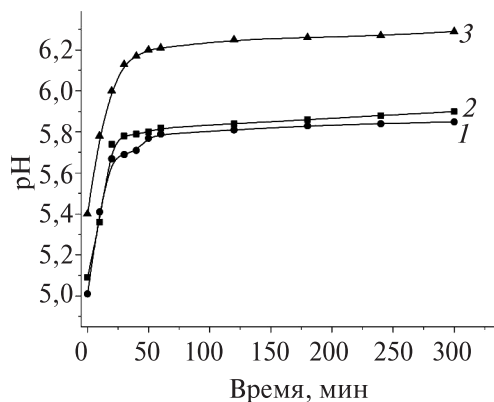


Рис. 18. Кинетические кривые изменения pH 0,01 М растворов CuSO_4 (1); ZnSO_4 (2); MnSO_4 (3) при набухании в них ПЭГГ на основе ГПАН, полученных при $C_{\text{ПСА}} = 5\%$

Установлено [18], что в процессе набухания гидрогелей в 0,01 М растворе CuSO_4 происходит поглощение ионов Cu(II) и выделение ионов Na^+ (рис. 17). Кроме того, меняется pH растворов солей исследованных металлов при набухании в них гидрогелей (рис. 18). Это может быть связано со снижением концентрации ионов металлов в водном растворе вследствие поглощения их гидрогелем, поскольку pH солевых растворов зависит от количества ионов металлов, подвергшихся гидролизу. Было сделано заключение, что изменение характера набухания вызвано экранированием отрицательного электрического заряда на карбоксилатных функциональных группах макромолекул гидрогеля в результате взаимодействия с ними ионов микроэлементов, приводящего к образованию нерастворимых в воде продуктов взаимодействия [18].

Предложен [18; 38] способ предотвращения реверсивного набухания с последующим коллапсом (см. рис. 15, кривая 2), заключающийся в использовании микроэлементов в виде комплексных солей, что обеспечивает увеличение содержания микроэлемента в смеси с гидрогелем при сохранении высокого водопоглощения последнего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные сотрудниками лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров НИИ физико-химических проблем БГУ и представленные в тексте статьи, были использованы при разработке новых микроудобрений и других композиций сельскохозяйственного назначения, включающих сополимер акриламида с акрилатом натрия и микроэлементы. Рецептуры разработанных концентратов микроэлементов (гидрогель

полиэлектrolитный, модифицированный микроэлементами, – ГИСИНАР-М (ТУ ВУ 100050710.103-2007); препарат комплексный адгезионный для внекорневой подкормки сельскохозяйственных растений (ТУ ВУ 190685203.002-2009); препарат «Антихлороз» для льна (ТУ ВУ 100050710.126-2009); моно-микроудобрения жидкие полимерсодержащие для внекорневой подкормки сельскохозяйственных растений ГИСИНАР-Cu, ГИСИНАР-Zn, ГИСИНАР-Mn (ТУ ВУ 100050710.184-2014)) включают комплексные соли с высокими константами устойчивости на основе ЭДТА и тетранатриевой соли иминодиантарной кислоты, что позволяет совмещать в одной композиции сополимер с хорошими адгезионными и пролонгирующими свойствами и микроэлементы в эффективной форме и избежать при этом фазового разделения композиции. Разработаны также рекомендации по приготовлению и использованию в растениеводстве рабочих растворов для обработки семян и вегетирующих растений, содержащих в своем составе сополимер акриламида и акрилата натрия с разветвленной структурой макромолекулы, достигаемой гамма-облучением его водных растворов (гидрогели полиэлектролитные ГИСИНАР (ТУ РБ 10005070.084-2005)), и обычных ионных солей микроэлементов. В таких композициях образуется макромолекулярный растворимый комплекс ионов микроэлементов с сополимером, что позволяет одновременно повысить питательные и пленкообразующие свойства баковых смесей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Тютчев С. Л.* Обработка семян фунгицидами и другими средствами оптимизации жизни растений. СПб., 2006.
2. *Рак М. В., Титова С. А., Сафроновская Г. М., Барашкова Е. Н.* Применение микроудобрений с биостимулятором для предпосевной инкрустации семян зерновых культур // Почвоведение и агрохимия. 2008. Т. 41, № 2. С. 193–200.
3. *Бутовская Г. В., Матусевич Ю. И., Жук А. В.* [и др.]. Защитные и защитно-стимулирующие полимерсодержащие композиции сельскохозяйственного назначения // Материалы. Технологии. Инструменты. 2006. Т. 11, № 2. С. 74–78.
4. *Круль Л. П., Мамаев О. И., Фомина Е. К., Бражникова Л. Ю.* Препарат ГИСИНАР – новое биотехническое средство для предпосевной обработки семян зерновых культур и льна // Белорус. сел. хоз-во. 2007. № 3 (59). С. 40–42.
5. *Орлов Д. С.* Микроэлементы в почвах и живых организмах // Соросов. образоват. журн. 1998. № 1. С. 61–68.
6. *Кабата-Пендиас А.* Проблемы современной биогеохимии микроэлементов // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2005. Т. 49, № 3. С. 15–19.
7. *Lopez-Rayo S., Nadal P., Lucena J.* Novel chelating agents for iron, manganese, zinc, and copper mixed fertilisation in high pH soil-less cultures // J. Sci. Food Agric. 2016. Vol. 96, № 4. P. 1111–1120.
8. *Lopez-Rayo S., Nadal P., Lucena J.* Reactivity and effectiveness of traditional and novel ligands for multi-micronutrient fertilization in a calcareous soil // Front Plant Sci. 2015. Vol. 6. P. 752–760.

9. Протравливание семян сельскохозяйственных культур пленкообразующими составами и препаратами : метод. указания. М. : Агропромиздат, 1988.

10. *Sojka R. E., Bjorneberg D. L., Entry J. A.* [et al.] Polyacrylamide in agriculture and environmental land management // *Adv. Agron.* 2007. Vol. 92. P. 75–162.

11. *Фомина Е. К., Мурашко Е. А., Матусевич Ю. И.* Влияние инкрустирующего состава с использованием препарата ГИСИНАР на морфометрические показатели проростков кукурузы, риса и сои // *Земляробства і ахова раслін.* 2009. № 1 (62). С. 42–45.

12. *Фомина Е. К., Бражникова Л. Ю., Матусевич Ю. И.* [и др.]. Пленкообразующие композиции сельскохозяйственного назначения на основе сополимера акриламида с акрилатом натрия // *Материалы. Технологии. Инструменты.* 2010. Т. 15, № 2. С. 106–110.

13. *Круль Л. П., Матусевич Ю. И., Гринюк Е. В.* [и др.]. Полиэлектrolитные гидрогели на основе гидролизата нитрона // *Тр. Белорус. гос. ун-та. Сер. Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем.* Минск, 2008. Т. 3, ч. 2. С. 59–69.

14. *Wöhrle D., Pomogailo A. D.* Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003.

15. *Круль Л. П., Шахно О. В., Гринюк Е. В.* [и др.]. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного полиакриламида с ацетатом хрома(III) методом спектроскопии ЯМР ^{13}C // *Журн. общ. химии.* 2013. Т. 83, вып. 11. С. 1829–1834.

16. *Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В.* Фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия в присутствии ионов меди, цинка, марганца // *Журн. приклад. химии.* 2015. Т. 88, № 9. С. 1359–1363.

17. *Круль Л. П., Гринюк Е. В., Якимцова Л. Б.* [и др.]. Гелеобразование в водных растворах функционализированных полиакриламидов // *Материалы. Технологии. Инструменты.* 2011. Т. 16, № 3. С. 85–89.

18. *Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В., Якименко О. В.* Влияние ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} на водопоглощение полиэлектролитных гидрогелей на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна // *Журн. приклад. химии.* 2014. Т. 87, № 9. С. 1345–1350.

19. *Гринюк Е. В., Фомина Е. К., Якимцова Л. Б., Круль Л. П.* Новые пленкообразующие биотехнические средства сельскохозяйственного назначения на основе химически сшитых функционализированных полиакриламидов // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2012. Вып. 8. С. 194–201.*

20. *Li W., Zhao H., Teasdale P. R.* [et al.]. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide–polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd // *React. Funct. Polym.* 2002. Vol. 52. P. 31–41.

21. *Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В.* [и др.]. Переход ионов меди из пленок на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна в водную фазу // *Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2016. № 1. С. 68–73.

22. *Фомина Е. К., Круль Л. П., Бутовская Г. В.* [и др.]. Определение состава макромолекулярных комплексов микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия методом спектроскопии ЯМР ^{13}C // *Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2016. № 4. С. 80–90.

23. *Sabbagh I., Delsanti M.* Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: Specific interaction effect // *Eur. Phys. J.* 2000. Vol. 1. P. 75–86.

24. Nara M., Morii H., Tanokura M. Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy // *Biochim. Biophys. Acta*. 2013. Vol. 1828. P. 2319–2327.

25. Куцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров : справочник. М., 2001.

26. Murugan R., Mohan S., Bigotto A. FTIR and polarized raman spectra of acrylamide and polyacrylamide // *J. Kor. Phys. Soc.* 1998. Vol. 32, № 4. P. 505–512.

27. Magalhaes A. S., Neto M. P., Bezerra M. N. [et al.]. Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels // *Quim. Nova*. 2012. Vol. 35, № 7. P. 1464–1467.

28. Wang B., Liu M., Chen Y. [et al.]. Effect of metal ions and pH values on the conformational transition of the copolymer chain in aqueous solutions // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104, № 3. P. 1714–1722.

29. Iwaki O., Hikichi K., Kaneko M. An NMR study of poly(glutamic acid) metal complex // *Polym. J.* 1973. Vol. 4, № 6. P. 623–627.

30. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. ^{13}C and water proton-nuclear magnetic relaxation of Cu(II)-poly(D-glutamic acid) complex in aqueous solution // *Polym. J.* 1979. Vol. 11, № 5. P. 397–403.

31. Yokoi H., Kawata S., Iwaizumi M. Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 2. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(acrylic acid) // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108, № 12. P. 3361–3365.

32. Francois J., Heitz C., Mestdagh M. Spectroscopic study (u.v.-visible and electron paramagnetic resonance) of the interactions between synthetic polycarboxylates and copper ions // *Polymer*. 1997. Vol. 38, № 21. P. 5321–5332.

33. Шахно О. В., Гринюк Е. В., Круль Л. П. Определение состава макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидами, сшитых ацетатом хрома (III) // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 3. С. 63–69.

34. Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В. Влияние ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} на фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия // Материалы III Международной конференции «Инновационные разработки молодых ученых – развитию агропромышленного комплекса» : сб. науч. тр. / ГНУ СНИИЖК. Ставрополь, 2014. Т. 2, вып. 7. С. 556–559.

35. Гомолко Л. А., Громак В. В., Опутина А. Г., Крутько Н. П. Взаимодействие смеси полиакриловой кислоты и поливинилового спирта с ионами двухвалентной меди в водных средах // Вес. НАН Беларуси. Сер. хім. навук. 1999. № 4. С. 68–72.

36. Васильев В. П. Комплексоны и комплексоны // Соросов. образоват. журн. 1996. № 4. С. 87–91.

37. Mouginot Y., Morlay C., Cromer M., Vittori O. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation by a cross-linked poly(acrylic acid) gel // *Anal. Chim. Acta*. 2000. Vol. 407. P. 337–345.

38. Фомина Е. К., Круль Л. П. Влияние ионов меди(II) на водопоглощение полиэлектролитных гидрогелей на основе сополимеров акриламида с акрилатом натрия // Материалы международной научно-практической конференции-семинара «Волокна и пленки 2011», Могилев, 28 окт. 2011 г. Могилев, 2012. С. 124–130.