

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 541.64:547.78

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

*А.П. Филиппов, Е.Б. Тарабукина, Н.В. Захарова,
А.И. Амирова, М.А. Симонова*

(Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург)

Обобщаются результаты исследований самоорганизации и агрегации в растворах термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры — звездообразных полиоксазолинов и привитых сополимеров с полиимидной основной и боковыми полидиметиламиноэтилметакрилатными цепями. Для сравнения изучен статистический сополимер N-изопропилакриламида и малеиновой кислоты. Наличие гидрофобных блоков в макромолекулах приводит к снижению температуры фазового расслоения и изменению набора рассеивающих объектов: образуются унимолекулярные мицеллы. Повышенная внутримолекулярная плотность приводит к замедлению процессов агрегатообразования в растворах полимеров сложной архитектуры.

В последние десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают термо- и pH-чувствительные полимеры, что обусловлено широкими возможностями их практического использования. Приоритетными направлениями являются медицина, биотехнология и биоинженерия. В частности, термо- и pH-чувствительные полимеры нашли применение в доставке лекарств, биоразделении и обратимом биокатализе [1-3]. Важнейшая особенность таких полимеров — их способность обратимо изменять гидрофильно-гидрофобный баланс при варьировании внешних условий, например, при изменении температуры и pH, при облучении. При этом изменяются комплексобразующие свойства полимера и его способность к конформационным перестройкам на молекулярном уровне. Соответственно появляется возможность контролируемо управлять как процессами формирования надмолекулярных структур и внутримолекулярной самоорганизации, так и процессами ассоциации таких полимеров с низкомолекулярными соединениями.

В работах последних лет продемонстрирована перспективность использования в медицине термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры, например, дендритных и звездообразных полимеров, молекулярных щеток [4, 5]. Во-первых, наличие точек ветвления сопровождается обычно сужением фазовых переходов. Во-вторых, сочетание в макромолекулах компонентов различной химической природы открывает возможности тонкого ре-

гулирования свойств полимера путем направленной вариации числа центров ветвления, соотношения компонентов и их размеров, количества и распределения по объему концевых функциональных групп.

В связи с этим актуальными представляются исследования в области разработки новых подходов к синтезу термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры. С целью определения перспектив применения в медицине необходимы исследования поведения термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры в условиях, близких к физиологическим, а именно, анализ процессов самоорганизации и агрегации в водных и водно-солевых растворах при варьировании структуры и архитектуры макромолекул и внешних условий.

В настоящей статье обобщаются результаты, полученные при исследовании термочувствительных звездообразных поли-2-изопропил-2-оксазолинов с каликсареновым ядром (ПИПОЗ-*n*, где *n* — число лучей), термо- и pH-чувствительных привитых сополимеров (ПИ-g-ПДМАЭМА) с полиимидной (ПИ) основной цепью и боковыми цепями поли-N,N'-диметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА) и статистического сополимера [П(ИПАА-МК)] N-изопропилакриламида (ИПАА) и малеиновой кислоты (МК). Структурные формулы рассматриваемых полимеров приведены на рис. 1. Синтез ПИПОЗ-*n*, ПИ-g-ПДМАЭМА и П(ИПАА-МК) описан в работах [6, 7]. Основные экспериментальные методы, использованные для анализа процессов самоорганизации в растворах рассматриваемых полимеров, — статическое и динамическое светорассеяние и анализ

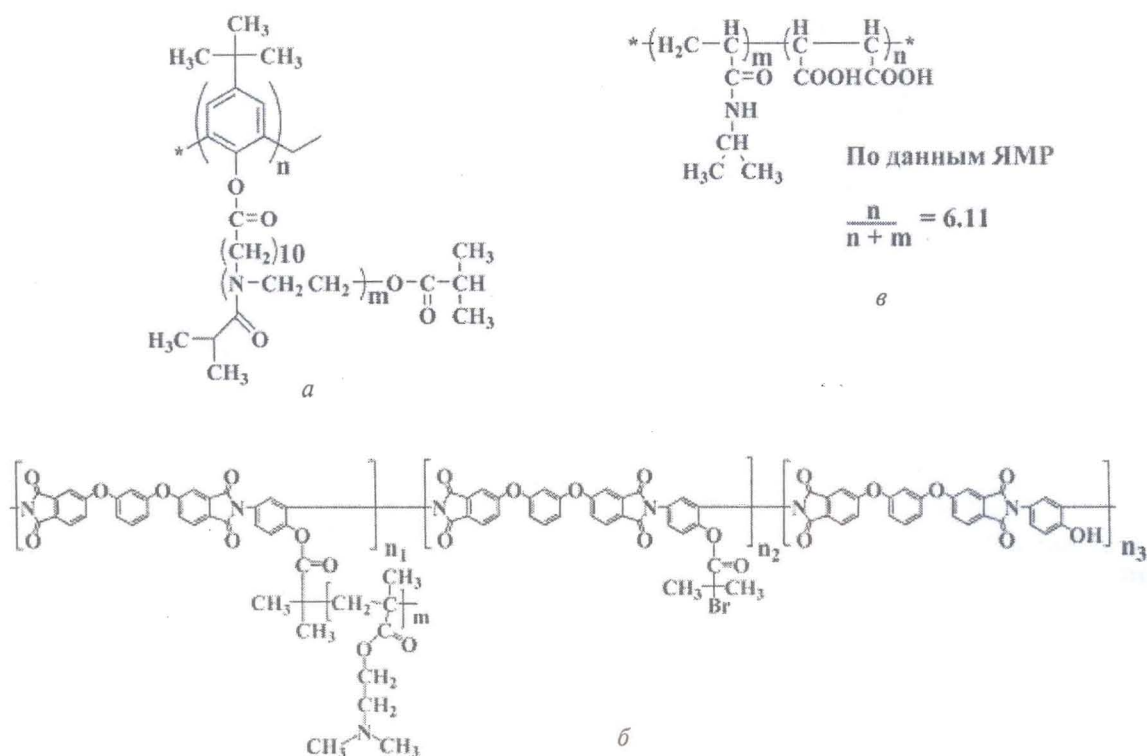


Рис. 1. Структурные формулы ПИПОЗ-*n* (а), ПИ-*g*-ПДМАЭМА (б) и П(ИПАА-МК) (в).

оптического пропускания. Их применение позволяет получить следующие характеристики. По температурным зависимостям интенсивности рассеянного света I и оптического пропускания I^* определены значения ряда характеристических температур, прежде всего, температур фазового расслоения. Метод динамического рассеяния света дает гидродинамические радиусы R_h присутствующих в растворах частиц. Доля частиц разного типа оценивалась по

площадям S_i под соответствующими пиками на зависимости интенсивности светорассеяния от гидродинамических размеров. В итоге получены зависимости указанных характеристик от температуры, концентрации раствора и pH.

Поведение водных растворов звездообразных полиоксазолинов

Для звездообразных полиоксазолинов при всех концентрациях получены однотипные зависимости интенсивности рассеянного света I от температуры T . В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость I от T для четырехлучевого ПИПОЗ-4 [9]. При низких температурах I не изменяется с повышением T . При температуре T_i начинается медленное увеличение интенсивности светорассеяния в процессе нагревания. Затем, выше температуры T_s , наблюдается бурный рост интенсивности, которая достигает максимального значения при температуре T_m ; выше T_m интенсивность уменьшается. Таким образом, метод светорассеяния дает три характерные температуры — T_i , T_s и T_m . Метод оптического пропускания для того же раствора дает две характерные температуры T_1 и T_2 — начала и конца спада I^* соответственно (рис. 3). При этом температуры T_1 и T_s совпадают с точностью 0.25 град, а T_2 совпадает или несколько выше T_m .

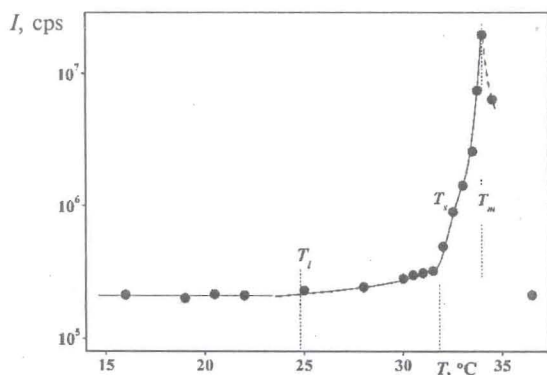


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеянного света I от температуры T для водного раствора звездообразного четырехлучевого полиоксазолина ПИПОЗ-4 при концентрации $C = 0.0201$ г/см³.

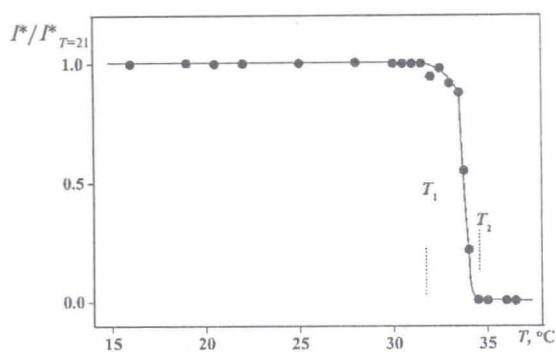


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности пропускания $I^*/I^*_{T=21}$ от температуры T для водного раствора четырехлучевого ПИПОЗ-4 при $C = 0.0201$ г/см³.

Ответить на вопрос, что происходит в растворах ПИПОЗ- n на молекулярном уровне, помогает метод динамического рассеяния света. Как известно, с повышением температуры уменьшается степень гидратации мономерных звеньев полиоксазолинов: разрушаются водородные связи полимер — вода и образуются внутримолекулярные водородные связи. Как следствие, растворимость полимера снижается, что приводит к внутримолекулярным перестройкам и агрегации макромолекул.

На примере раствора одной из концентраций ($C = 0.0053$ г/см³) рассмотрим более подробно происходящие с изменением температуры изменения в растворах восьмилучевого ПИПОЗ-8 (рис.4) [8]. Отметим, что качественно подобное поведение наблюдается и для всех других концентраций ПИПОЗ-8. При низких температурах в растворах этого полимера существуют два типа частиц, гидродинамические радиусы которых различаются в 6–10 раз. Гидродинамический радиус быстрой моды $R_{h-f} = 4.9$ нм практически совпадает с размером $R_{h-D} = 4.4$ нм молекул ПИПОЗ-8, определенным в хлороформе [9]. Соответственно можно заключить, что частицами, ответственными за быструю моду, являются унимолекулярные мицеллы, в которых гидрофобное каликсареновое ядро окружено гидрофильной, образованной оксазолиновыми лучами, короной. За медленную моду ответственны большие агрегаты, гидродинамический радиус которых при комнатной температуре увеличивается с понижением концентрации. Во втором температурном интервале (от T_i до T_s) размеры рассеивающих объектов не изменяются, и слабое увеличение интенсивности светорассеяния вызвано изменением доли каждого типа частиц в растворе. Возрастает содержание больших агрегатов за счет уменьшения доли макромолекул, т.е. происходит их дальнейшая агрегация.

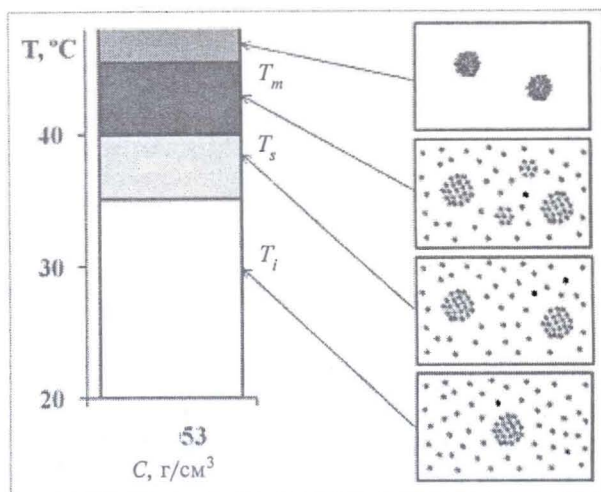


Рис. 4. Температурная диаграмма для водного раствора восьмилучевого ПИПОЗ-8 при $C = 0.0053$ г/см³.

Бурный рост интенсивности в области температуры от T_s до T_m обусловлен рядом факторов. Во-первых, возрастают гидродинамические размеры R_{h-s} больших агрегатов. Во-вторых, появляются частицы третьего типа — средняя мода — агрегаты с промежуточными размерами R_{h-m} . В-третьих, увеличивается доля больших агрегатов в растворе. Соответственно при высоких температурах исчезают унимолекулярные мицеллы и средние агрегаты, и в растворе остаются только большие частицы, размеры которых увеличиваются с повышением температуры. Максимальные значения интенсивности рассеяния и размеров частиц достигаются при температуре T_m , выше которой наблюдается уменьшение этих характеристик, что отражает контриктизацию макромолекул ПИПОЗ-8.

Температурный интервал от T_s до T_m можно рассматривать как интервал фазового расслоения, в котором происходит практически полная дегидратации макромолекул полимера. С увеличением концентрации обе рассматриваемые температуры понижаются. При этом ширина $\Delta T = T_m - T_s$ температурного интервала фазового расслоения сокращается с 10 град при низких концентрациях ($C = 0.001$ г/см³) до 1 град для концентрированных растворов ($C = 0.032$ г/см³).

Поскольку при исследовании термочувствительных полимеров часто в качестве растворителя используется дейтерированная вода (например, в методе ЯМР-спектроскопии или малоуглового рассеяния рентгеновских лучей), нами изучено влияние типа воды на свойства восьмилучевого полиоксазолина [10]. Его поведение в тяжелой воде качественно полностью соответствует тому, что наблюдалось в H_2O : это касается температурных зависимостей и интенсивно-

сти рассеянного света, и гидродинамических радиусов присутствующих в растворе частиц. Однако наблюдаются незначительные количественные различия. Температуры фазового расслоения в дейтерированной воде снижаются на 1–2 град. Кроме того, несколько увеличивается ширина ΔT интервала фазового перехода (меньше, чем на 1 град). Эти изменения невелики, но их необходимо учитывать при трактовке и сопоставлении экспериментальных данных, получаемых для термочувствительных полимеров в H_2O и D_2O .

Для того чтобы проследить влияние параметров архитектуры макромолекул — числа и длины лучей — на поведение термочувствительных звездообразных полимеров, нами исследованы образцы четырехлучевого полиоксазолина ПИПОЗ-4 [9]. У одного из них длина лучей была близка к таковой для восьмилучевой звезды (степень полимеризации ~ 20). У второго образца лучи были в 2.5 раза короче. Сопоставление полученных для ПИПОЗ-4 и ПИПОЗ-8 температурных зависимостей интенсивностей рассеянного света и оптического пропускания, а также гидродинамических радиусов R_h рассеивающих объектов и их доли в растворе показывает, что характеристики растворов ПИПОЗ- n изменяются при вариации как числа лучей, так и их длины.

Поведение восьми- и четырехлучевых ПИПОЗ- n с близкой длиной лучей различается не очень значительно. При низких температурах в растворах обоих длиннолучевых образцов существуют два типа частиц — унимолекулярные мицеллы и агрегаты. Во втором температурном интервале, выше T_c , происходит увеличение доли агрегатов, а гидродинамические размеры присутствующих в растворах частиц не изменяются. В области фазового перехода наблюдается увеличение размеров агрегатов, исчезновение мицелл, появление и исчезновение средней моды. Для сравниваемых полимеров получены близкие значения температуры и ширины интервала фазового расслоения: интервал фазового расслоения сдвигается на 2 град в сторону низких температур для ПИПОЗ-4 по сравнению с T_c для восьмилучевого полиоксазолина; ширина ΔT этого интервала уменьшается на 1 град при переходе от ПИПОЗ-8 к ПИПОЗ-4. Таким образом, при достаточно большой длине лучей увеличение их числа не приводит к существенному изменению свойств звездообразных полиоксазолинов в водных растворах. Вероятно, это связано с тем, что доля гидрофобного каликсаренового ядра в макромолекулах ПИПОЗ-8 и ПИПОЗ-4 практически одинакова.

Напротив, уменьшение длины лучей сопровождается существенными изменениями в поведении термочувствительных ПИПОЗ- n . Следует отметить два наиболее важных факта. Во-первых, в растворах ПИПОЗ-4 с короткими

лучами при комнатной температуре существует не два, а три типа рассеивающих объектов. Помимо унимолекулярных мицелл и больших агрегатов зафиксированы мицеллоподобные структуры с радиусом R_{h-m} , которые в растворах длиннолучевых образцов полиоксазолинов формируются только в узком интервале температуры фазового расслоения. Во-вторых, для коротколучевого ПИПОЗ-4 обнаружено резкое увеличение ширины интервала фазового расслоения: для него она составляет около 10 град, т.е. в 6 раз больше, чем ΔT для образца ПИПОЗ-4 с длинными лучами. Различие в поведении длинно- и коротколучевых ПИПОЗ- n связано с увеличением относительной доли гидрофобного ядра в макромолекулах при укорочении лучей.

Общая отличительная особенность исследованных звездообразных полиоксазолинов — большая длительность процессов установления равновесного состояния системы после скачкообразного изменения температуры. На рис.5 и 6 приведены зависимости интенсивности рассеянного света и гидродинамических радиусов агрегатов для растворов ПИПОЗ-8 от времени t (за $t = 0$ принимали момент, когда температура раствора достигала заданного значения; скорость изменения температуры составляла 2 град/мин; шаг изменения температуры не превышал 4 град). По зависимостям рис.5 и 6 определены времена $t_{\text{равн}}$, необходимые для достижения постоянных во времени значений I , I^* и R_h . Даже при низких температурах ($T < T_c$) времена установления превышают 3000 с, а в температурном интервале фазового расслоения процессы достижения равновесного состояния системы очень сильно замедляются, и $t_{\text{равн}}$ могут превышать 40000 с. Замедление процессов агрегации звездообразных полимеров по сравнению с линейными объясняется звездообразной структурой макромолекул. В них гидрофобное ядро окружено плотной гидрофильной оксазолиновой оболочкой, препятствующей взаимодействию гидрофобных фрагментов.

Свойства водных растворов привитого сополимера ПИ-g-ПДМАЭМА

Исследованный образец привитого сополимера ПИ-g-ПДМАЭМА имел молекулярную массу 470000 г/моль и достаточно высокую густоту прививки боковых цепей $z = 0.44$ [11]. В ПИ-g-ПДМАЭМА гидрофобным блоком является основная ПИ цепь, а гидрофильной частью — боковые цепи. Как известно, линейный ПДМАЭМА обладает двойной термо- и рН-чувствительностью, что обусловлено изменением протонизации аминных групп в их цепях при вариации температуры и рН [12–14]. Исследованы водные растворы ПИ-g-ПДМАЭМА

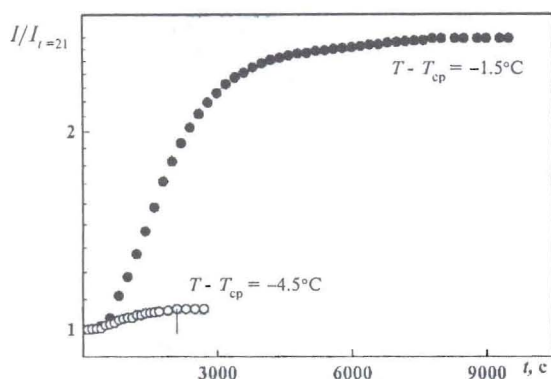


Рис. 5. Временная зависимость интенсивности рассеянного света $I/I_{t=0}$ для водного раствора восьмилучевого ПИПОЗ-8 при $C = 0.0208$ г/см³.

одной концентрации $C = 0.015$ г/см³, при этом рН среды варьировалась в широких пределах — от 2 до 12.5.

Свойства растворов ПИ-г-ПДМАЭМА сильно зависят от рН, что проявляется уже при комнатной температуре. В кислых и нейтральных средах в растворах существуют только очень большие агрегаты с гидродинамическим радиусом $R_h = (200-300)$ нм. В интервале рН от 8 до 9.5 также существует только один тип частиц — мицеллоподобные агрегаты с гидродинамическим радиусом $R_h \approx 20$ нм. При повышении рН размеры агрегатов увеличиваются, достигая 60 нм при рН = 12.4. Кроме того, при рН > 9.5 в растворах появляются очень маленькие частицы с $R_h \approx (8-10)$ нм, представляющие собой сколлапсированные макромолекулы сополимера.

Термочувствительное поведение растворов привитых сополимеров проявляется только при рН > 7.5. В более кислых средах повышение температуры не приводит к фазовому расслоению. При этом размеры больших агрегатов не зависят от T . Вероятная причина формирования этих агрегатов — взаимодействие ПИ цепей различных макромолекул.

Так же как и в случае звездообразных полиоксазолинов, для привитого сополимера при $8 < \text{pH} < 9.5$ исследованный температурный интервал можно условно разделить на четыре области (рис.7). Только в случае молекулярной щетки ПИ-г-ПДМАЭМА в растворах присутствует не 2 или 3, а один тип частиц — мицеллоподобные агрегаты, в которых гидрофобные ПИ цепи экранированы от растворителя боковыми гидрофильными цепями ПДМАЭМА. При низких температурах ($T < T_i$) интенсивность рассеянного света и гидродинамический радиус агрегатов постоянны. Во втором интервале при $T > T_i$ начинается очень медленный (на 5-10% за 10° град) рост R_h . Соответственно увеличивается и интенсивность рассеяния I .

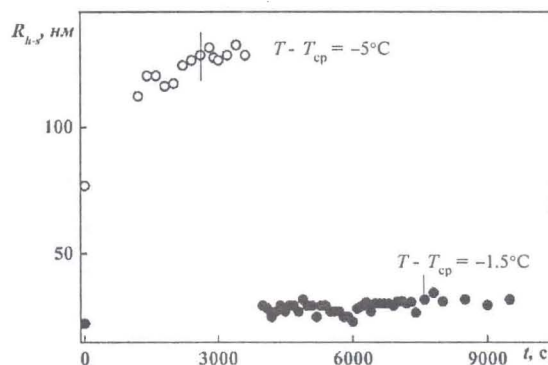


Рис. 6. Временная зависимость гидродинамических радиусов ПИПОЗ-8 при $C = 0.0053$ г/см³ (незакрашенные символы) и $C = 0.0208$ г/см³ (закрашенные символы).

Третий температурный интервал, от T_s до T_m — это область фазового расслоения, в которой наблюдается бурный рост интенсивности рассеяния, обусловленный увеличением размеров рассеивающих объектов. В четвертой области ($T > T_m$) фазовое расслоение завершается, и значительная часть полимера выпадает в осадок.

При дальнейшем повышении рН поведение ПИ-г-ПДМАЭМА изменяется. Как сказано выше, при рН > 9.5 в растворах помимо агрегатов появляются очень маленькие частицы. Кроме того, при этих рН отсутствует низкотемпературная область: уже при низких температурах зафиксировано медленное повышение интенсивности светорассеяния, вызванное увеличением размеров R_h агрегатов и возрастанием их доли в растворе. В интервале фазового расслоения сколлапсированные макромолекулы исчезают, и в растворе остаются только агрегаты, размеры которых увеличиваются с повышением температуры. Ширина интервала фазового расслоения увеличивается по сравнению с ΔT при рН в интервале от 8 до 9.5. В целом, температура фазового перехода заметно снижается с повышением основности раствора.

Таким образом, поведение привитого сополимера ПИ-г-ПДМАЭМА качественно подобно тому, что наблюдается обычно в водных растворах линейных ПДМАЭМА. Все зафиксированные эффекты обусловлены изменением протонизации аминных групп в боковых ПДМАЭМА цепях при вариации температуры и рН. Однако наличие гидрофобной основной ПИ цепи приводит к ряду существенных отличий. Прежде всего, это относится к появлению очень быстрой моды (сколлапсированных макромолекул), которая возникает благодаря сильному внутримолекулярному взаимодействию ПИ цепей. Во-вторых, при низких значениях рН привитой сополимер растворяется немолькулярно, в растворе существуют только очень большие агрегаты. В-третьих, заметно замедляются процессы установления равновесного состояния системы. В области фазового рас-

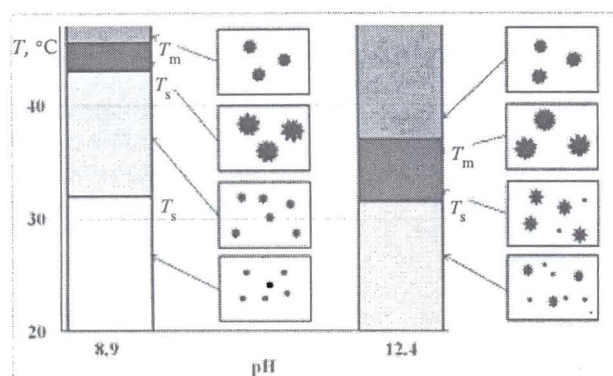


Рис. 7. Температурная диаграмма для водного раствора привитого сополимера ПИ-*g*-ПДМАЭМА.

слоения времена установления могут достигать 10000 с, что практически на порядок больше, чем обычные величины для линейного ПДМАЭМА. Это обусловлено повышенной внутримолекулярной плотностью привитого сополимера по сравнению с линейным. Плотная структура препятствует взаимодействиям гидрофобных фрагментов двух макромолекул, замедляя рост агрегатов.

Поведение водных растворов статистического сополимера П(ИПАА-МК)

ПИПАА является классическим термочувствительным полимером. Введение мономерных звеньев малеиновой кислоты в ПИПАА приводит к появлению у сополимера П(ИПАА-МК) помимо термочувствительности еще и отклика на изменение pH. Сополимер П(ИПАА-МК) также изучен при $C = 0.015$ г/см³.

Зависимость характеристик растворов П(ИПАА-МК) от pH проявляется уже при комнатной температуре. При $T = 21$ °C в растворах статистического сополимера зафиксировано три моды. Они описывают диффузию макромолекул (быстрая мода, R_{h-f}), мицеллоподобных структур (средняя мода, R_{h-m}) и больших агрегатов (медленная мода, R_{h-s}). Эти рассеивающие объекты присутствуют в растворах П(ИПАА-МК) во всей анализируемой области температур при всех значениях pH. Размер быстрой моды не зависит от pH, в то время как R_{h-m} и R_{h-s} немонотонно изменяются при варьировании кислотности. Очень существенно изменяется с изменением pH и доля каждого типа частиц в растворе. При $pH < 3.5$ в растворах сополимера преобладают мицеллоподобные структуры, а доля макромолекул минимальна. При нейтральных pH вклад в суммарное рассеяние света всех типов частиц примерно одинаков. Учитывая размеры рассеивающих объектов, можно предположить, что при этих значениях

pH максимальна весовая доля макромолекул. При $pH > 8$ доля больших агрегатов в растворе увеличивается. Таким образом, понижение кислотности раствора сопровождается уменьшением доли мицеллоподобных структур, тогда как доля больших агрегатов возрастает.

Анализ температурных зависимостей интенсивности рассеянного света и гидродинамических радиусов позволил выделить для водных растворов П(ИПАА-МК) три температурных интервала (рис. 8). В низкотемпературной области ($T < T_s$) при нагревании раствора гидродинамические радиусы R_{h-f} , R_{h-m} и R_{h-s} не изменяются. Однако при этом наблюдается слабый рост интенсивности рассеяния I , который обусловлен изменением соотношения количества рассеивающих частиц разного типа при нагревании, а именно, увеличением доли мицеллоподобных структур и больших агрегатов по сравнению с долей макромолекул. Начиная с температуры T_s наблюдается резкое возрастание интенсивности рассеянного света. Его причиной является увеличение гидродинамических радиусов мицеллоподобных структур R_{h-m} и агрегатов R_{h-s} , а также относительной доли последних в растворе. Возрастание R_{h-m} и R_{h-s} связано с ухудшением термодинамического качества растворителя при нагревании и усилении гидрофобных взаимодействий. Выше области фазового расслоения ($T_s > T_m$) происходит уменьшение интенсивности светорассеяния и гидродинамических размеров средней и медленной мод, что отражает компактизацию макромолекул сополимера вследствие потери растворимости. В результате значительная часть полимера выпадает в осадок.

Наличие области фазового расслоения характерно для водных растворов сополимера П(ИПАА-МК) при всех исследованных значениях pH. Однако положение и ширина этой области сильно изменяются при увеличении основности раствора, температуры начала T_s и завершения T_m фазового перехода возрастают. При этом T_m повышается заметно быстрее, чем T_s . Соответственно температурный интервал ΔT области фазового расслоения уширяется с возрастанием основности раствора, и при $pH > 6$ температура T_m завершения фазового расслоения превышает 65 °C. Повышение рассматриваемых температур свидетельствует о том, что с увеличением pH улучшается растворимость сополимера П(ИПАА-МК).

Изучение кинетики агрегатообразования в водных растворах линейного сополимера П(ИПАА-МК) показало, что в области температур ниже области фазового расслоения время установления равновесного состояния системы после изменения температуры заметно меньше 2000 с и практически не зависит от T и pH. В области фазового расслоения время $t_{\text{равн}}$

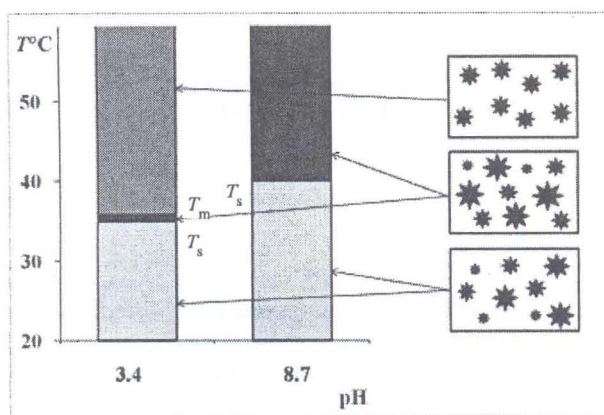


Рис. 8. Температурная диаграмма для водного раствора статистического сополимера П(ИПАА-МК).

увеличивается и начинает зависеть от pH. С уменьшением pH значение $t_{\text{равн}}$ быстро возрастает и в кислых условиях (при $\text{pH} < 4.2$) достигает 13000 с. Столь большая продолжительность процессов агрегатообразования для линейного полимера удивительна. Обычно для линейных систем она не превышает 3000 с. Замедление рассматриваемых процессов может быть связано с относительно высокой (30000 г/моль) молекулярной массой полимера. Однако этот вопрос требует детального исследования.

— В целом поведение термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры в водных растворах соответствует тому, что наблюдается для их линейных аналогов. Это и не удивительно, поскольку на уровне функциональных групп процессы, ответственные за наблюдаемые явления, одинаковы (дегидратация или протонизация мономеров).

— Однако зафиксированы заметные количественные и даже качественные различия, отметим основные из них. Во-первых, обнаружено изменение набора объектов, присутствующих в растворах полимеров. В частности, в случае исследованных полимеров зафиксировано образование унимолекулярных мицелл, в которых ядром служит гидрофобный блок, а оболочкой — гидро-

фильные лучи (в случае полиоксазолинов) или боковые цепи (для привитых сополимеров). Во-вторых, процессы установления равновесного состояния системы после изменения температуры происходят очень медленно. Это, вероятно, связано с повышенной внутримолекулярной плотностью полимеров сложной архитектуры. Плотная гидрофильная оболочка затрудняет контакты гидрофобных компонентов макромолекул и, соответственно, замедляет процессы агрегации. Наконец, наличие больших гидрофобных компонентов в макромолекулах приводит к снижению температур фазового расслоения в растворах термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры по сравнению с линейными аналогами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).

Библиографический список

1. Adhikari B., Majumdar S. // Prog. Polymer Sci. 2004. V.29. — P.699-766.
2. Schmaljohann D. // Adv. Drug Delivery Rev. 2006. V.58. — P.1655-1670.
3. Ward M.A., Georgiou T.K. // Polymers. 2011. V.3. — P.1215-1242.
4. Kuckling D., Wycisk A. // J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chem. 2013. V.51. — P.2980-2994.
5. Dimitrov I., Trzebicka B. e.a. // Prog. Polymer Sci. 2007. V.32. — P.1275-1343.
6. Теньковцев А.В., Трофимов А.Е., Щербинская Л.И. // Высокомогл. соед. Б. 2012. Т.54. — С.471-478.
7. Мелешко Т.К., Ильгач Д.М. и др. // Высокомогл. соед. Б. 2010. Т.52. — С.1840-1851.
8. Amirova A.I., Dudkina M.M. e.a. // Colloid Polymer Sci. 2015. V.293. — P.239-248.
9. Filippov A.P., Amirova A.I. e.a. // Int. J. Polymer Anal. Charact. 2013. V.18. — P.567-577.
10. Filippov A.P., Amirova A.I. e.a. // Int. J. Polymer Anal. Charact. 2014. V.19. — P.721-730.
11. Filippov A.P., Belyaeva E.V. e.a. // Colloid Polymer Sci. 2015. V.293. — P.555-565.
12. Schacher F., Myllner M. e.a. // Macromol. Chem. Phys. 2009. V.210. — P.256-262.
13. Plamper F.A., Schmalz A. e.a. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V.129. — P.14538-14539.
14. Hong H., Mai Y. e.a. // Macromol. Rapid Commun. 2007. V.28. — P.591-596.