

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА–ГЛИЦЕРИН

© Р. Ю. Лаздин, В. В. Чернова, М. В. Базунова, В. П. Захаров

Башкирский государственный университет, Уфа
E-mail: polymer-bsu@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2018 г.
После доработки 18 октября 2018 г.
Принята к публикации 23 октября 2018 г.

Проведены исследования реологического поведения сукцинамида хитозана в смешанном растворителе вода–глицерин. Показано, что замена части растворителя на глицерин сопровождается ростом комплексной вязкости полимера в растворе, более ранним формированием сетки зацеплений и переходом системы в состояние геля. Введение глицерина в раствор натриевой соли сукцинамида хитозана в воде сопровождается уменьшением значения концентрации полимера в растворе, при которой модуль накопленний становится больше модуля потерь, и увеличением времени релаксации. Образующиеся при этом системы характеризуются стабильностью вязкостных характеристик во времени и приводят к получению нерастворимых в воде гелеобразных материалов, которые могут стать основой для создания мягких лекарственных форм.

Ключевые слова: вязкость, вязкоупругие свойства, реология, структурообразование, хитозан.

DOI: 10.1134/S0044461819010079

Одно из наиболее приоритетных направлений в развитии современной химии, медицины и фармакологии — создание новых высокоэффективных лекарственных форм. Среди них особо выделяются мягкие лекарственные формы, к которым относят мази, кремы, пасты, гели и др. Отличительной особенностью мягких лекарственных форм является их высокая вязкость, позволяющая им не растекаться под действием собственного веса [1, 2]. Мягкие лекарственные формы характеризуются рядом преимуществ. Так, физико-химические процессы, протекающие в вязкой среде, происходят существенно медленнее; вязкие основы обеспечивают пролонгированное высвобождение действующего лекарственного вещества, что означает высокую эффективность и минимальную кратность применения [3–5]. Более того, при высокой вязкости практически не протекают седиментационные процессы, а это значит, что диспергированное

лекарственное вещество будет распределено в вязкой среде равномерно [6].

Среди мягких лекарственных форм особое место занимают гели на основе био- и гемосовместимых биополимеров, например полисахаридов или белков. В качестве основы для создания гелевых материалов перспективным представляется использование аминополисахарида хитозана и его производных, обладающих комплексом уникальных свойств, среди которых биосовместимость с тканями организма, бактериостатичность, способность к биодegradации и многое другое [7–14].

Вопрос об определении понятия «гель» рассматривался многими исследователями [15, 16]. В рамках данной работы под понятием «гель» мы будем понимать определение, данное в работе [17]: «...гели полимеров представляют собой систему полимер–растворитель с особыми реологическими свой-

ствами, которые вследствие существования пространственной сетки из макромолекул или их ассоциатов (агрегатов)... способны сохранять свою форму под действием собственного веса и этим отличаются от растворов полимеров». Узлы пространственной сетки могут быть образованы агрегатами, состоящими из плохо растворимых участков различных макромолекул [18, 19], быть результатом «зацеплений» между макромолекулами [20] или «сцеплений» посредством водородных связей или ионных взаимодействий [21–23]. Процессами агрегации и формирования пространственной сетки можно целенаправленно управлять, вводя модифицирующие добавки, например, другие полимеры — поливинилпирролидон [24], полиакриловую кислоту [25], полиэтиленоксид [26], а также низкомолекулярные вещества. В работе [27] была показана возможность более раннего формирования сетки вследствие взаимодействия полидиаллилдиметиламмоний хлорида с низкомолекулярным поверхностно-активным веществом — додецилсульфатом натрия. В работах [28–30] была показана возможность формирования дополнительной сетки физических связей при добавлении к раствору полимера осадителя. В работе [31] реологическим поведением полимерного электролита управляли, добавляя к раствору полимера заряженные коллоидные частицы.

В данной работе в качестве модификатора был использован многоатомный спирт глицерин. В качестве полимера-гелеобразователя было взято водорастворимое производное хитозана — натриевая соль сукцинамида хитозана (СХТЗ). Целью работы стало изучение реологического поведения СХТЗ в смешанном растворителе вода–глицерин для нахождения условий формирования высоковязких гелей, пригодных для создания мягких лекарственных форм.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали СХТЗ с молекулярной массой 67 кДа (ТУ 9284-027-11734126–08) производства ЗАО Биопрогресс (г. Щелково, Россия). Степень замещения СХТЗ по аминок группам составляет 75%. Степень деацетилирования исходного образца хитозана, из которого был получен СХТЗ, 82%.

В качестве растворителя использовалась бидистиллированная вода, в качестве модифицирующей добавки (соразтворителя) — глицерин марки х.ч.

Реологические исследования растворов СХТЗ в воде и смешанном растворителе вода–глицерин проводили на модульном динамическом реометре HaakeMarsIII при 25°C в осцилляционном режиме.

Поскольку испытания в осцилляционном режиме должны выполняться в области линейной вязкоупругости, первоначально на основе зависимостей модулей накопления и потерь от амплитуды напряжений, полученных при постоянной частоте осцилляции, были определены оптимальные значения амплитуды, соответствующие неизменным значениям модулей (область линейной вязкоупругости). Установлено, что в интервале амплитуд 0.1–10 Па и частот осцилляции 0.1–10 Гц раствор СХТЗ в интервале концентраций 0.2–15 г·дл⁻¹ соответствует области линейной вязкоупругости, так как значения модулей не зависят от амплитуды напряжения.

Обсуждение результатов

На рис. 1, а представлена зависимость комплексной вязкости η^* от частоты осцилляции. Видно, что по мере увеличения концентрации СХТЗ в растворе изменяются как собственно значения вязкости, так и вид зависимости вязкости от частоты осцилляции. Начиная с концентрации СХТЗ в растворе, равной 7 г·дл⁻¹, проявляется частотная зависимость вязкости. Наличие соразтворителя (глицерина) приводит, во-первых, к увеличению вязкости, а во-вторых, к уменьшению значений концентраций, начиная с которых вязкость зависит от частоты осцилляции в изучаемом частотном диапазоне (рис. 1, б).

Характер концентрационной зависимости комплексной вязкости от концентрации СХТЗ в растворе (рис. 2) свидетельствует о том, что в смешанном растворителе рост вязкости с увеличением концентрации полимера в растворе начинается при меньших концентрациях, чем в отсутствие модифицирующей добавки. В этом случае имеет место более раннее формирование пространственной сетки зацеплений [32]. Увеличение комплексной вязкости сопровождается также увеличением и относительной вязкости. Это важно, поскольку не следует забывать, что вязкость глицерина существенно выше вязкости воды, вследствие чего наблюдаемое увеличение комплексной вязкости при переходе от индивидуального растворителя воды к смешанному (вода–глицерин) могло быть вызвано просто повышением вязкости смешанного растворителя.

Изучение частотных зависимостей компонент динамического модуля для исследованных систем показало, что в интервале концентраций СХТЗ в растворе 1–3 г·дл⁻¹ тангенс угла частотной зависимости модуля накоплений в логарифмических координатах равен 2, а модуль потерь — 1. Это свидетельствует о том, что поведение системы хорошо описывается

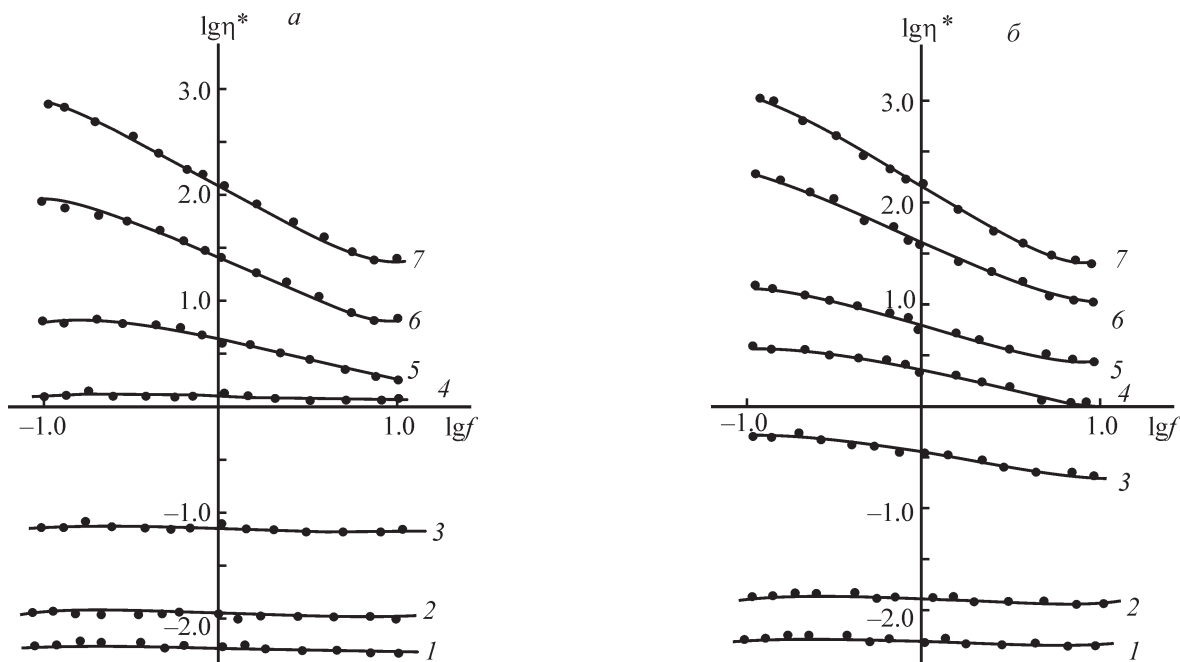


Рис. 1. Зависимость комплексной вязкости от частоты осцилляции для растворов СХТЗ в воде (а) и смешанном растворителе вода:глицерин в объемном соотношении 80:20 (б) с концентрацией СХТЗ в растворе 0.1 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 5.0 (4), 7.0 (5), 10.0 (6) и 15.0 г·дл⁻¹ (7).

простой моделью Максвелла для вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации τ , определяемым как величина, обратная угловой скорости, при кото-

рой величина $G' = G''$. Расчет времени релаксации из реологических данных показал, что замена части растворителя на соразтворитель глицерин приводит к увеличению времени релаксации макромолекул τ , что согласуется с повышенными значениями вязкости и ускоренным формированием пространственной сетки (время релаксации для раствора СХТЗ в воде и смешанном растворителе вода:глицерин с объемным соотношением компонентов 80:20 составляло 0.005 и 0.013 с соответственно). Кроме того, можно отметить, что и увеличение концентрации СХТЗ в растворе, и наличие соразтворителя в системе приводят к уменьшению тангенса угла наклона в частотной зависимости компонент динамического модуля и уменьшению значений концентраций полимера, при которых значения модуля накоплений становятся больше значений модуля потерь (рис. 3). Так, для раствора СХТЗ в воде концентрацией 15 г·дл⁻¹ значение тангенса угла наклона в логарифмической зависимости модуля упругости от частоты осцилляции равно 0.39, а модуля потерь — 0.38 (против 2 и 1 для раствора концентрацией 3 г·дл⁻¹). Соответствующие значения для раствора СХТЗ в смешанном растворителе с объемным соотношением вода:глицерин = 80:20 равны 0.31 и 0.30 соответственно.

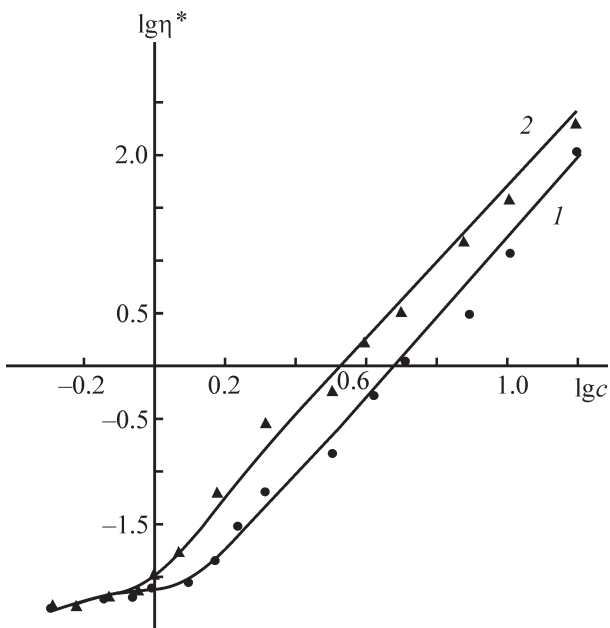


Рис. 2. Зависимость комплексной вязкости, определенной при частоте осцилляции 1 Гц, от концентрации СХТЗ в растворе воды (1) и смешанном растворителе вода:глицерин в объемном соотношении 80:20 (2).

Значение концентрации СХТЗ в воде, начиная с которой значения модуля накоплений становятся больше модуля потерь, составляет 10 г·дл⁻¹ (рис. 4, а).

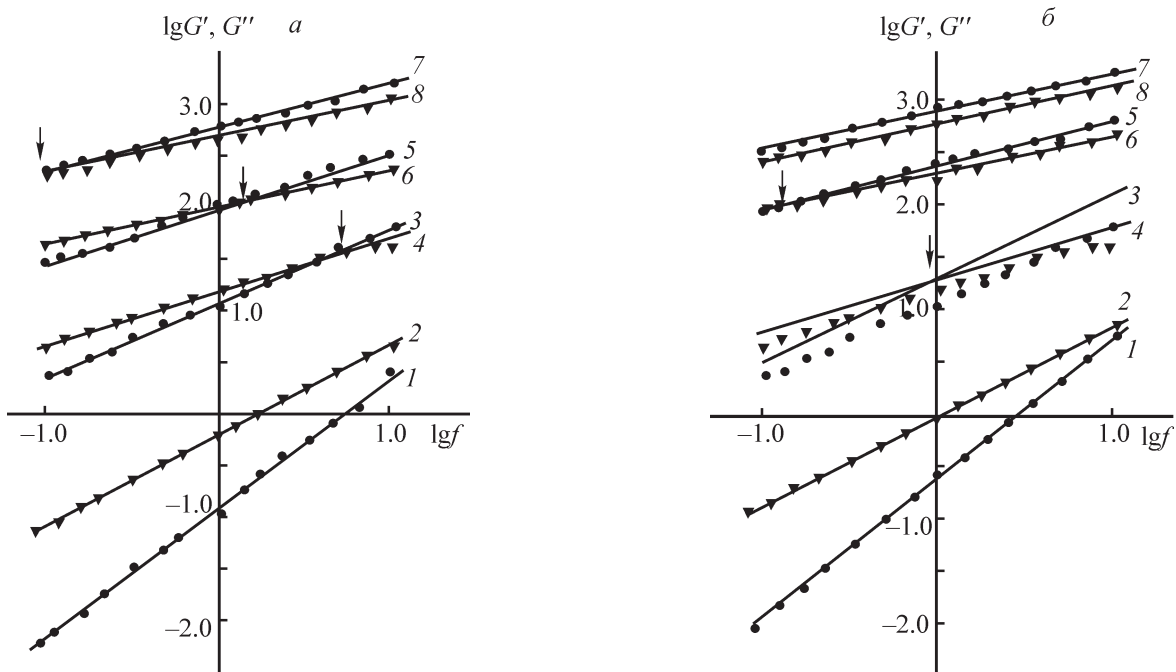


Рис. 3. Зависимость модуля накоплений (1, 3, 5, 7) и потерь (2, 4, 6, 8) от частоты осцилляции для растворов СХТЗ в воде (а) и смешанном растворителе вода:глицерин в объемном соотношении 80:20 (б) с концентрацией СХТЗ в растворе 3.0 (1, 2), 7.0 (3, 4), 10.0 (5, 6) и 15.0 г·дл⁻¹ (7, 8).

Стрелкой отмечено значение частоты, при которой значение модуля накоплений становится равным модулю потерь.

Именно при этой концентрации СХТЗ в воде система становилась гелеобразной, т. е. сохраняла форму и не растекалась под действием собственного веса.

В случае использования смешанного растворителя вода:глицерин значение концентрации, при которой значения модуля накоплений становились больше значения модуля потерь, смещалось в сторону меньших концентраций — 7 г·дл⁻¹. Соответственно и гелеобразной система становилась при меньших содержаниях СХТЗ в растворе.

Причин, вызывающих более раннее формирование сетки зацеплений в растворе СХТЗ в смешанном растворителе вода:глицерин, может быть по крайней мере две: физическое «сшивание» глицерином макромолекул и усиленная агрегация цепей ионогенного полимера в растворителе с меньшей диэлектрической проницаемостью (относительная диэлектрическая проницаемость воды — 80, глицерина — 47) и соответственно худшего термодинамического качества [28, 29].

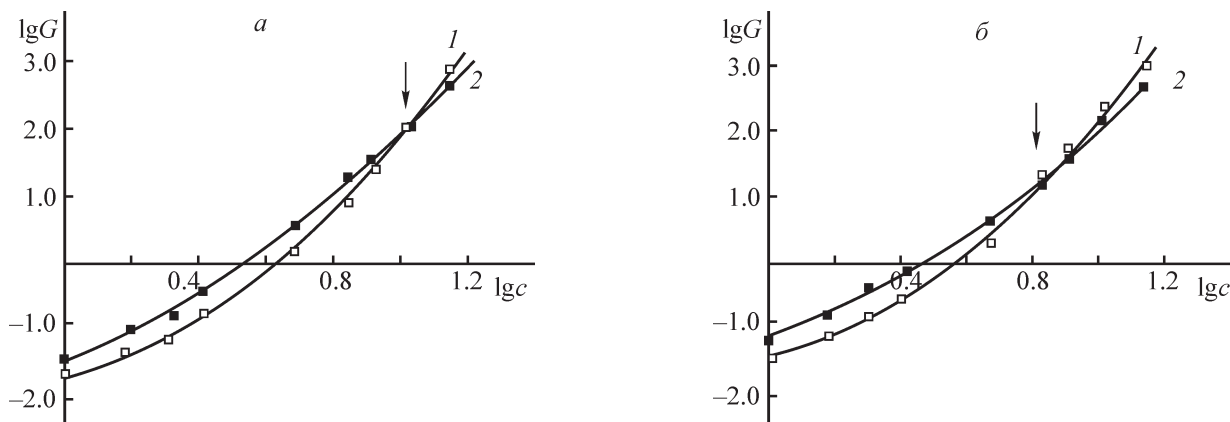


Рис. 4. Зависимость модуля накоплений (1) и потерь (2) при частоте осцилляции 1 Гц от концентрации СХТЗ в воде (а) и смешанном растворителе вода:глицерин в объемном соотношении 80:20 (б).

Учитывая, что более раннее формирование пространственной сетки имело место и при использовании в качестве модифицирующей добавки этилового спирта [33], не способного «сшивать» макромолекулярные цепи, более вероятной причиной следует признать усиление агрегационных процессов, вызванное уменьшением изменения качества растворителя.

Введение соразтворителя в систему СХТЗ–вода кроме повышения вязкости в системе полимер–растворитель и более раннего формирования сетки зацеплений позволяет решить и другие проблемы. Первая проблема связана с нестабильностью растворов хитозана во времени: по мере выдерживания раствора полимера его вязкость с течением времени закономерно уменьшается. Нестабильность растворов хитозана и его производных — факт, неоднократно отмеченный в литературе [34–39]. Однако если для растворов хитозана в сильных кислотах (например, соляной) уменьшение вязкости однозначно связывают с протеканием кислотного гидролиза, то относительно причин изменения вязкости полимера в слабокислых и тем более нейтральных средах среди исследователей не сложилось единой точки зрения. Большинство исследователей видит причину «непостоянства» значений характеристической и относительной вязкости в изменениях конформационного состояния макромолекул, образовании внутрицепных и (или) межцепных водородных связей, распаде агрегатов. В работе [39] тоже было доказано, что причина понижения вязкости растворов хитозана связана с изменением его надмолекулярной структуры вследствие

медленного достижения в процессе растворения равновесной структуры. В случае растворов СХТЗ в воде наблюдается схожая ситуация. При этом, так же как и в случае хитозана, на характер изменения вязкости принципиальное значение оказывает концентрация полимера в исходном растворе.

Как видно из рис. 5, *а*, в том случае, когда СХТЗ в растворе еще не сформировал сетку зацеплений (область концентраций СХТЗ в растворе ≈ 1 г·дл⁻¹ и менее) или сформировал уже достаточно развитую сетку зацеплений, в результате которой система приобрела способность сохранять форму (концентрации СХТЗ в растворе порядка 9–10 г·дл⁻¹), значения вязкости практически не изменяются со временем при выдержке раствора. В том же случае, когда раствор СХТЗ в воде представлял собой типичную вязкоупругую жидкость со сформированной сеткой зацеплений (область концентраций СХТЗ в растворе ≈ 3 –8 г·дл⁻¹), вязкость падала при выдержке раствора. Однако присутствие в системе СХТЗ–вода соразтворителя (модификатора глицерина) приводит к существенным изменениям в поведении изучаемых систем. В этом случае растворы полимера во всем интервале концентраций являются стабильными, очевидно, за счет имеющего место процесса «сшивания» макромолекул посредством взаимодействия с соразтворителем (рис. 5, *б*). Отметим, что использование в качестве модифицирующей добавки (соразтворителя) этилового спирта, приводящее к росту вязкости и более раннему формированию гелеобразной структуры, не стабилизировало вязкость раствора СХТЗ.

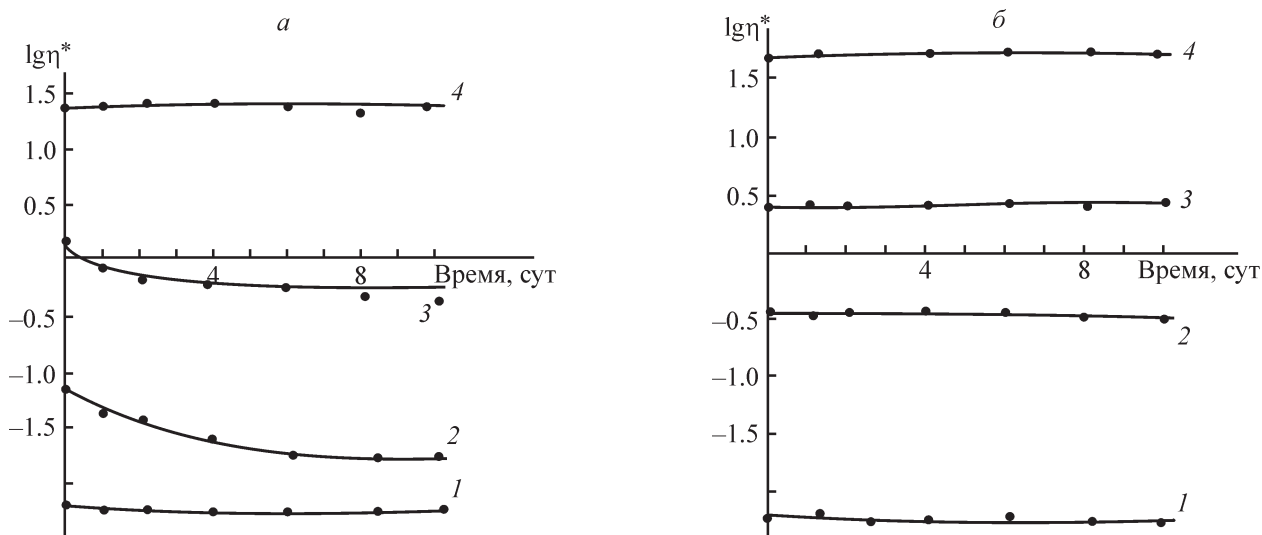


Рис. 5. Зависимость комплексной вязкости от времени выдержки раствора СХТЗ в воде (*а*) и смешанном растворителе вода:глицерин в объемном соотношении 80:20 (*б*) с концентрацией СХТЗ в растворе 0.1 (1), 2.0 (2), 5.0 (3) и 10.0 г·дл⁻¹ (4).

Система СХТЗ–смешанный растворитель, безусловно, имеет значительные преимущества с технологической точки зрения при формировании полимерных материалов перед системой СХТЗ–вода за счет стабильности реологических характеристик раствора.

Вторая проблема связана с имеющей место растворимостью СХТЗ в водных средах, приводящей к существенному уменьшению сроков службы материалов на его основе. Введение глицерина в количестве 20 об% и более позволяет получить мягкие, эластичные, гелеобразные материалы, хорошо сорбирующие воду, но сохраняющие при этом целостность и не растворяющиеся в воде.

Таким образом, исследование реологических свойств СХТЗ в смешанном растворителе позволяет сделать вывод о том, что замена части растворителя на трехатомный спирт сопровождается ростом относительной и комплексной вязкости раствора СХТЗ, более ранним формированием пространственной сетки и переходом системы в состояние геля, а также ростом времени релаксации. Образующиеся при этом системы характеризуются стабильностью вязкостных характеристик во времени и приводят к получению нерастворимых в воде гелеобразных материалов, способных стать основой для создания мягких лекарственных форм.

Выводы

В присутствии модифицирующей добавки глицерина происходит увеличение комплексной вязкости натриевой соли сукцинамида хитозана и более раннее формирование пространственной сетки. Введение глицерина в раствор натриевой соли сукцинамида хитозана в воде сопровождается уменьшением концентрации полимера в растворе, при которой модуль накоплений становится больше модуля потерь, и увеличением времени релаксации. Наличие глицерина в растворе приводит к формированию растворов со стабильными вязкостными характеристиками и позволяет получить эластичные материалы, неспособные к растворению в воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 4.5032.2017/БЧ.

Список литературы

- [1] Муравьев И. А. Технология лекарств. Изд. 3-е, перераб. и допол. Т. 2. М.: Медицина, 1980. 704 с.
- [2] Марченко Л. Г., Русак А. В., Смехова И. Е. Технология мягких лекарственных форм. СПб: СпецЛит, 2004. 172 с.
- [3] Karadag E., Saraydin D., Centinkaya S., Guven O. // *Biomaterials*. 1996. V. 17. P. 67–70.
- [4] Akala E. O., Kopeckova P., Kopecek J. // *Biomaterials*. 1998. V. 19. P. 1037–1047.
- [5] Blanco M. D., Garcia O., Trigo R. M., Teijon J. M., Katime I. // *Biomaterials*. 1996. V. 17. P. 1061–1067.
- [6] Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. Изд. 3-е, перераб. и допол. М.: Высш. шк., 2004. 445 с.
- [7] Sivakumar M., Paduranga Rao K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. N 14. P. 3045–3054.
- [8] Yin Y., Yang Y., Xu H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. N 13. P. 2835–2842.
- [9] Hoffman A.S. // *Polymers in Medicine and Surgery* / Eds R. L. Kronenthal, Z. Oser, E. Martin. New York: Plenum Press, 1975. P. 33–44.
- [10] *Hydrogels in Medicine and Pharmacy V. 3* / Ed. by N. A. Peppas. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1987. 195 p.
- [11] Bell C. L., Peppas N. A. // *Adv. Polym. Sci.* 1995. V. 122. P. 125–176.
- [12] Chuang W. Y., Young T. H., Yao C. H., Chiu W. Y. // *Biomaterials*. 1999. V. 20. P. 1479–1487.
- [13] Park H., Park K. // *ACS Symposium Series. V. 2* / Eds R. M. Ottenbrite, S. J. Huang, K. Park. Washington, D. C.: ACS, 1996. V. 627. P. 1–7.
- [14] Rabea E. I., Badawy M. E. T., Stevens C. V. // *Biomacromolecules*. 2003. N 4. P. 1457–1465.
- [15] Панков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. 256 p.
- [16] Tanaka T. // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* / Eds A. Klingsberg, P. Piccinini. New York: Wiley, 1985. V. 7. 514 p.
- [17] Rogovina Л. З., Васильев В. Г., Браудо Е. Е. // *Высокомолекуляр. соединения*. 2008. Т. 50А. № 7. С. 1397–1406 [Rogovina L. Z., Vasil'ev V. G., Braudo E. E. // *Polym. Sci. Ser. C*. 2008. V. 50. N 1. P. 85–92].
- [18] K. te Nijenhuis // *Adv. Polym. Sci.* 1997. V. 130. P. 1–252.
- [19] Clark A. H., Ross-Murphy S. B. // *Adv. Polym. Sci.* 1987. V. 83. P. 57–192.
- [20] Ross-Murphy S. B. // *Polymer Gels* / Eds D. De Rossi, K. Kajiwara, Y. Osada, A. Yamauchi. New York: Plenum Press 1991. P. 21–39.
- [21] Щеголихина О. И., Васильев В. Г., Rogovina Л. З., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. // *Высокомолекуляр. соединения*. 1991. Т. 33А. № 11. С. 2370–2375.
- [22] Stadler R. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. N 1. P. 121–129.
- [23] Suresh S., Painter P. C., Coleman M. M. // *Polymer*. 1999. V. 40. N 17. P. 4853–4863.

- [24] Мочалова А. Е., Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Кирьянов К. В., Дроздов Ю. Н., Прусакова И. И. // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Т. 47А. № 6. С. 990–999 [Mochalova A. E., Smirnova L. A., Semchikov Yu. D., Kir'yanov K. V., Drozdov Y. N., Prusakova I. I. // Polym. Sci. Ser. A. 2005. V. 47. N 6. P. 614–621].
- [25] Скорикова Е. Е., Калюжная Р. И., Вихорева Г. А., Гальбрайх Л. С., Котова С. Л., Агеев Е. П., Зе-зин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38А. № 1. С. 61–65 [Skorikova E. E., Kalyuzhnaya R. I., Kotova S. L., Ageev E. P., Zezin A. B., Kabanov V. A., Vikhoreva G. A., Gal'braikh L. S. // Polym. Sci. Ser. A. 1996. V. 38. N 1. P. 49–53].
- [26] Алексеев В. Л., Кельберг Е. А., Бронников С. В., Евмененко Г. А. // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43Б. № 10. С. 1856–1860 [Aleksseev V. L., Kel'berg E. A., Bronnikov S. V., Evmenenko G. A. // Polym. Sci. Ser. B. 2001. V. 43. N 9–10. P. 281–284].
- [27] Литманович Е. А., Орленева А. П., Королев Б. А., Касаикин В. А., Куличихин В. Г. // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42А. № 6. С. 1035–1041 [Litmanovich E. A., Orleneva A. P., Korolev B. A., Kasaikin V. A., Kulichikhin V. G. // Polym. Sci. Ser. A. 2000. V. 42. N 6. P. 689–690].
- [28] Тагер А. А., Древаль В. Е., Курбаналиев М., Луцкий М. С., Берковиц Н. Е., Грановская И. М., Чарикова Т. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10А. № 9. С. 2044–2057.
- [29] Тагер А. А., Древаль В. Е., Ботвинник Г. О., Кенина С. Б., Новицкая В. И., Сидорова Л. К., Усольцева Т. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. № 6. С. 1381–1390.
- [30] Ильин С. О., Куличихин В. Г., Малкин А. Я. // Высокомолекуляр. соединения. 2013. Т. 55А. № 8. С. 1073–1076 [Ilyin S. O., Kulichikhin V. G., Malkin A. Ya. // Polym. Sci. Ser. A. 2013. V. 55. N 8. P. 503–506].
- [31] Базунова М. В., Валиев Д. Р., Чернова В. В., Кулиш Е. И. // Высокомолекуляр. соединения. 2015. Т. 57А. № 5. С. 475–480 [Bazunova M. V., Valiev D. R., Chernova V. V., Kulish E. I. // Polym. Sci. Ser. A. 2015. V. 57. N 5. P. 675–680].
- [32] Ferry J. D. Viscoelastic Propertis of Polymers. New York: Wiley, 1980. 641 p.
- [33] Базунова М. В., Шурушина А. С., Чернова В. В., Кулиш Е. И. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 62–70 [Bazunova M. V., Shurshina A. S., Chernova V. V., Kulish E. I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. N 6. P. 1014–1021].
- [34] Миронов А. В., Вихорева Г. А., Кильдеева Н. Р., Успенский С. А. // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49А. № 1. С. 136–138 [Mironov A. V., Vikhoreva G. A., Kil'deeva N. R., Uspenskii S. A. // Polym. Sci. Ser. B. 2007. V. 49. N 1–2. P. 15–17].
- [35] Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчелко О. М., Гальбрайх Л. С. // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43А. № 6. С. 1079–1084 [Vikhoreva G. A., Rogovina S. Z., Pchelko O. M., Gal'braikh L. S. // Polym. Sci. Ser. B. 2001. V. 43. N 5–6. P. 166–170].
- [36] Abramov A. Y., Kozyreva E. V., Shipovskaya A. B. // Eur. J. Natural History. 2013. N 1. P. 30–35.
- [37] Korchagina E. V., Philippova O. E. // Biomacromolecules. 2010. V. 11. N 12. P. 3457–3466.
- [38] Zamani A., Taherzadeh M. J. // Bio Resources. 2010. V. 5. N 3. P. 1554–1564.
- [39] Кулиш Е. И., Чернова В. В., Володина В. П., Колесов С. В. // Высокомолекуляр. соединения. 2015. Т. 57А. № 5. С. 390–397 [Kulish E. I., Chernova V. V., Volodina V. P., Kolesov S. V. // Polym. Sci. Ser. A. 2015. V. 57. N 5. P. 508–514].