

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НА РАЗЛИЧНЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕТИЛАКРИЛАТОМ

© О. Г. Замышляева¹, Б. Н. Ионычев¹, А. И. Фролова¹, М. А. Батенькин²,
М. А. Симонова³, Н. А. Копылова¹, С. Д. Зайцев¹, Ю. Д. Семчиков¹

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

² Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

E-mail: zam.olga@mail.ru

Поступила в Редакцию 7 мая 2018 г.

После доработки 10 апреля 2019 г.

Принята к публикации 10 апреля 2019 г.

Подобраны условия контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации для получения узкодисперсного градиентного сополимера метакриловой кислоты с метилакрилатом ($M_n = 1.59 \cdot 10^4$). Методом радикальной сополимеризации в присутствии додецилмеркаптана получен сополимер близкого состава и молекулярной массы со статистическим распределением звеньев ($M_n = 1.81 \cdot 10^4$). Поведение градиентного и статистического сополимеров, содержащих ~14 мол% звеньев метакриловой кислоты, изучено в растворах, монослоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра–Блоджетт. Для узкодисперсного сополимера на границе раздела вода–воздух в зависимости от pH субфазы обнаружено несколько областей существования ассоциатов и мицелл, которые сохраняются при переносе в пленке Ленгмюра–Блоджетт. На АСМ-изображениях пленок Ленгмюра–Блоджетт градиентного сополимера наблюдаются ассоциативные образования в виде ленточных структур, в случае статистического сополимера — молекулярные ансамбли нанометровых размеров (сетчатая структура с петлеобразными фрагментами).

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация; градиентный сополимер; статистический сополимер; монослой Ленгмюра; пленки Ленгмюра–Блоджетт

DOI: 10.1134/S0044461819060070

Сополимеры метакриловой кислоты (МАК) с (мет)акрилатами широко используются в качестве пленочных и конструкционных материалов, адгезивов, стабилизаторов эмульсий и суспензий, в производстве эмульсионных красок и т. д. [1, 2]. Получаемые традиционной радикальной сополимеризацией, они характеризуются широким молекулярно-массовым распределением (ММР) и композиционной неоднородностью [3, 4]. С появлением методов полимеризации с обратимой деактивацией цепи, в частности, полимеризации с обратимой передачей цепи, протекающей по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ-полимеризация), оказалось возможным синтезировать узкодисперсные композиционно однородные

сополимеры с заданной молекулярной массой (ММ), составом и архитектурой макромолекул. С использованием этого метода уже получены блок- и градиентные сополимеры [5, 6], в последних состав плавно изменяется в пределах одной макромолекулы.

Получение гомо- и сополимеров МАК методом ОПЦ-полимеризации возможно двумя путями. В первом ОПЦ-агенты вводят непосредственно при сополимеризации МАК [7, 8], во втором — путем модификации (исчерпывающего кислотного гидролиза) сополимеров *трет*-бутилметакрилата [9–12]. Использование непрямого синтеза сополимеров МАК обусловлено существованием определенных трудностей в подборе эффективных ОПЦ-агентов для

ненасыщенных карбоновых кислот [13, 14], а также гетерофазным характером процесса при содержании МАК в мономерной смеси более 15%.

Интерес к полимерам и сополимерам МАК связан с наличием в их макромолекулах карбоксильных групп, которые способны образовывать водородные связи, что оказывает существенное влияние на свойства полимерных продуктов. Одним из важнейших свойств сополимеров поликислот является их поверхностная активность, что позволяет использовать их как полимерные ПАВ [15, 16]. Растворы таких полиПАВ могут обладать весьма необычными свойствами. Так, низкомолекулярная ПАК (с ММ до нескольких тысяч) является хорошим стабилизатором суспензий и диспергатором, высокомолекулярная поликислота, напротив, — эффективным флокулянт [17, 18]. Благодаря способности карбоксильных групп к диссоциации сополимеры МАК и акриловой кислоты (АК) могут быть использованы в медицине как рН-чувствительные носители для целевой доставки лекарств [19], генов [20], для контроля адсорбционной способности поверхностей [21]. Методы контролируемой радикальной полимеризации при получении полиПАВ на основе (со)полимеров МАК имеют существенные преимущества перед «классическими»: они позволяют не только тонко настраивать коллоидные свойства ПАВ, но и использовать его в качестве макроинициатора в дисперсионной полимеризации [16, 22, 23]. Из сополимеров МАК, получаемых методами сополимеризации с обратимой деактивацией цепи, лучше всего изучены коллоидные свойства блок-сополимеров [24, 25], свойства градиентных сополимеров практически не изучены. Отсутствуют также сравнительные исследования свойств градиентных сополимеров, полученных псевдоживой радикальной полимеризацией, и их «классических» статистических аналогов.

Настоящая работа посвящена изучению ОПЦ-сополимеризации МАК с метилакрилатом (МА) в массе в присутствии бензилдитиобензоата, дибензилтретиокарбоната и 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбоната, исследованию влияния структуры цепи на поведение макромолекул сополимеров МАК–МА в растворах, моно слоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ).

Экспериментальная часть

Синтез сополимеров МАК–МА. Метилакрилат последовательно сушили безводным сульфатом натрия и гидридом кальция и перегоняли при атмосферном давлении. Метакриловую кислоту фир-

мы Aldrich перегоняли при пониженном давлении. Инициатор динитрил азобисизомаляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из диэтилового эфира и сушили в вакууме до постоянной массы. Используемые растворители очищали в соответствии с общепринятыми методиками [26]. ОПЦ-агенты — дибензилтретиокарбонат [БТК, $R-S-C(=S)-S-R$, где $R = CH_2C_6H_5$], бензилдитиобензоат [БТБ, $Ph-C(=S)-S-R$, где $R = CH_2C_6H_5$] и 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат [ЦПДТ, $C_{12}H_{25}-S-C(=S)-S-R$, где $R = (CH_3)_2CN$] синтезировали по известным методикам [27–29]. Регулятор ММ н-додецилмеркаптан (ДДМ) (99%, фирма Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Сополимеризацию МАК с МА проводили в массе при 60 и 80°C в ампулах-дилатометрах. Реакционные смеси дегазировали в вакууме трехкратным перемерзанием, затем оттаивали. Конверсию контролировали гравиметрически. Полученные сополимеры очищали трехкратным переосаждением из раствора в ацетоне холодным диэтиловым эфиром, затем сушили до постоянной массы при комнатной температуре.

Характеристика сополимеров МАК–МА. Для определения ММ сополимеров методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) предварительно метилировали карбоксильные группы МАК сополимеров диазометаном [30]. ГПХ-анализ проводили в тетрагидрофуране (ТГФ) при 40°C на жидкостном хроматографе Shimadzu с колонками, наполненными полистирольным гелем с размером пор 10^5 и 10^4 Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения LCsolution. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА. Состав сополимеров МАК–МА определяли методом кондуктометрического титрования кислотных групп 0.1 М метанольным раствором КОН в растворе ацетон–этанол на приборе ТВ-6Л1 [30].

Характеристика физико-химических свойств растворов сополимеров МАК–МА. Светорассеяние изучали на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия), источником света служил диодный лазер Photocor-DL (мощность от 5 до 30 мВт, длина волны λ 658.7 и 458.7 нм). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью коррелятора Photocor-PC2 с числом каналов 288. Анализ автокорреляционной функции флуктуации интенсивности рассеяния рассчитывали методом кумулянтов и регуляризации. Для калибровки использовали толуол. Асимметрия рассеянного света в растворах хлороформа для сопо-

лимеров МАК–МА отсутствовала, и средневесовую молекулярную массу (M_w) определяли методом Дебая [31].

Исследования проводили в хлороформе (плотность $\rho_0 = 1.486 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.570 \text{ сПз}$, показатель преломления $n_0 = 1.446$) при температуре 21°C . Все растворы и растворитель фильтровали через мембранные фильтры (Millipore, США–Франция) с диаметром пор 0.25 мкм .

Методом светорассеяния для растворов МАК–МА в хлороформе зафиксирована одна мода. Для доказательства диффузионного характера мод для растворов сополимеров в хлороформе были исследованы угловые зависимости величин гидродинамического радиуса (R_h) в интервале $45\text{--}135^\circ$.

Измерения показателей преломления растворов и растворителя для определения инкремента показателя преломления dn/dc были проведены на рефрактометре (Refractometer RA-620, КЕМ, Япония). Полученные значения для МАК–МА в хлороформе $dn/dc = 0.066 \pm 0.002 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$.

Получение изотерм поверхностного давления. Изотермы поверхностного давления $\pi = f(A)$ в условиях сжатия получали на воздухе с помощью автоматизированных весов Ленгмюра динамическим методом пластины Вильгельми (KSV Mini, Финляндия). Ванна изготовлена из тефлона (площадь ванны 273 см^2), барьеры — из полиацетала. Растворы полимеров ($1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) в хлороформе наносили на поверхность субфазы микрошприцем на 50 мкл порциями по 2 мкл в шахматном порядке для равномерного распределения полимера по всей поверхности ванны (объем раствора растекания варьировали от 5 до 30 мкл). Монослой выдерживали в течение 30 мин для испарения растворителя с поверхности субфазы, а затем сжимали со скоростью $10 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$. Все исследования проводили при постоянной температуре субфазы $21 \pm 1^\circ\text{C}$. В качестве субфазы использовали деионизированную воду с удельной электропроводностью $0.07 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$ (система водоподготовки «Спектр Осмос», Россия) и растворы с разными значениями pH ($6.2 < \text{pH} < 10.2$). Площадь, приходящуюся на 1 мг сополимеров в монослое (A_0), определяли графически путем экстраполяции спадающего участка изотерм поверхностного давления $\pi = f(A)$ на ось абсцисс к $\pi = 0$.

Получение пленок Ленгмюра–Блоджетт. Пленки переносили на подготовленные пластины по технологии Ленгмюра–Блоджетт с субфаз различной кислотности ($6.2 < \text{pH} < 10.2$) при поверхностном давлении $12 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, скорости поднятия диппера $5 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$, объеме раствора растекания 10 мкл . Коэффициенты переноса пленок составили $0.91\text{--}0.99$ (KSV Mini).

Используемые полированные кремниевые пластины (АО «Телеком-СТВ», удельное объемное сопротивление более $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$, кристаллографическая ориентация 100) предварительно выдерживали в растворе хромовой смеси 20 мин , затем промывали в холодной проточной и в деионизированной воде. Окончательно пластины подвергали термостабилизации при 80°C в течение 1 ч . Поверхность стандартизировали по измерениям краевых углов смачивания методом «сидячей капли» при использовании в качестве тестовой жидкости деионизированной воды.

Изучение поверхностных свойств пленок Ленгмюра–Блоджетт. Определение равновесных краевых углов смачивания θ пленок Ленгмюра–Блоджетт проводили в условиях натекания методом «сидячей капли», используя установку, состоящую из микроскопа с источником света, подъемного столика для пластины и компьютера с программой CoolingTech. Для всех пленок сополимеров была изучена кинетика смачивания. Для этого на пленки микрошприцем наносили 2 мкл тестовой жидкости, после чего через определенные интервалы времени определяли хорду профиля l и высоту капли h , измерения проводили до достижения равновесия ($\sim 30 \text{ мин}$).

Краевой угол смачивания рассчитывали в соответствии с выражением

$$\theta = 2\arctg(2h/l).$$

Поверхностную энергию Гиббса пленок ЛБ (γ_s), ее полярную (γ_s^p) и дисперсионную составляющие (γ_s^d) определяли методом Рукенштейна [32–34], в качестве тестовых жидкостей использовали воду и иодистый метилен.

Структуру поверхности пленок ЛБ сополимеров изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе SolverP47 (НТ-МДТ, Россия), сканирование проводили в полуконтактном режиме.

Обсуждение результатов

Синтез сополимеров МАК–МА. Ранее установлено [14], что при ОПЦ-сополимеризации МА с ММА эффективность контроля ММР сополимеров возрастает с увеличением содержания МА в мономерной смеси, а также в ряду ОПЦ-агентов ЦПДТ \geq БТБ $>$ БТК. Можно было предположить, что при ОПЦ-сополимеризации МАК–МА будут иметь место аналогичные закономерности. Кроме того, большая разница в реакционной способности мономеров МА и МАК создает предпосылки для формирования сополимеров с градиентной струк-

турой цепи при сополимеризации до глубоких степеней превращения. Значения относительных активностей мономеров, рассчитанные по данным Q и e схемы Алфрея–Прайса [35], составляют $r_{\text{МАК}} = 2.21$, $r_{\text{МА}} = 0.45$. Для проверки адекватности полученных значений относительных активностей мономеров из Q – e -схемы для изученной пары мономеров с использованием уравнения Майо–Льюиса были построены кривые состава, после чего, применяя уравнение В. Мейера, получили зависимости состава мономерной смеси и мгновенного состава сополимера от конверсии (рис. 1). По полученным зависимостям можно с уверенностью говорить о градиентной микроструктуре ОПЦ-сополимера МАК–МА глубоких конверсий с содержанием в мономерной смеси 10 мол% МАК.

В табл. 1 приведены условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики сополимеров МАК–МА, полученных в присутствии различных ОПЦ-агентов. Характерным признаком псевдоживой радикальной полимеризации является линейная зависимость M_n от конверсии. На рис. 2 в качестве примера представлены зависимости M_n от конверсии для сополимеров МАК–МА, полученных в присутствии различных количеств ЦПДТ.

Эффективный контроль молекулярно-массовых характеристик сополимеров имеет место только при невысоком содержании МАК в мономерной смеси (до 15 мол%) и при использовании в качестве ОПЦ-агента ЦПДТ, поскольку последний является достаточно эффективным ОПЦ-агентом и для акрилатов, и для метакрилатов. Дитиобензоат БТБ и тритиокарбо-

Таблица 1

Условия ОПЦ-сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики сополимеров Г–(МАК–МА), $[\text{ДАК}] = 10^{-3}$ моль·л⁻¹

$f_{\text{МАК}}^*$	$F_{\text{МАК}}^*$	$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{ОПЦ}] \cdot 10^2,$ моль·л ⁻¹	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n
мол%						
ОПЦ-агент–БТК						
5	1.0	60	5	75.4	4.95	1.14
10	5.8	60	0	42.2	104	1.57
10	5.8	60	5	42.4	0.89	1.32
15	11.4	60	5	26.0	12.6	1.41
50**	46.4	60	5	15.1	2.10	1.58
ОПЦ-агент–БТБ						
10	7.5	60	5	24.8	5.53	1.11
10	6.5	80	5	34.8	6.31	1.54
15	11.5	60	0	25.2	105	1.54
15	12.8	60	5	16.2	56.1	1.46
50*	48.9	60	5	5.6	3.08	1.57
ОПЦ-агент–ЦПДТ						
10	5.6	60	0	42.2	104	1.57
10	—	60	2	89.4	5.71	1.06
10	2.3	60	5	74.6	1.59	1.12
10	—	80	1	82.6	10.6	1.30
10	—	80	2	87.0	5.57	1.12
10	1.7	80	5	80.0	2.26	1.10
15	11.5	60	0	25.2	105	1.54
15	1.5	60	5	88.6	2.83	1.06
15	—	80	5	97.4	2.71	1.10
50**	47.0	60	5	14.5	0.82	1.54

* $f_{\text{МАК}}$ и $F_{\text{МАК}}$ — мольные доли (%) МАК в мономерной смеси и в сополимере соответственно.

** Процесс гетерофазный.

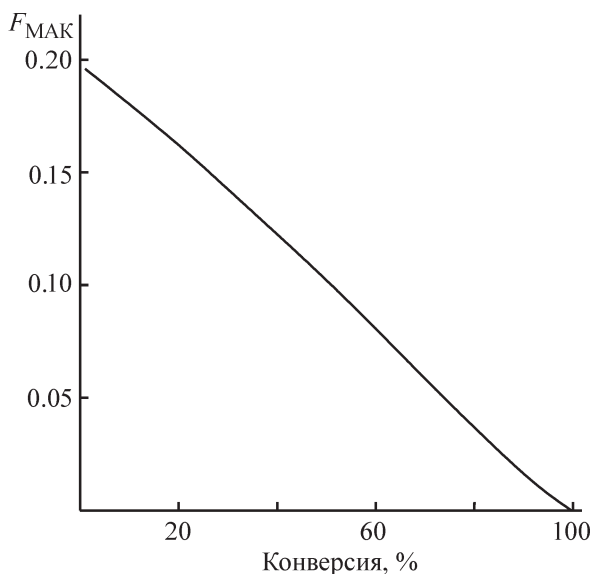


Рис. 1. Зависимость мгновенного состава сополимера от конверсии при сополимеризации МАК и МА, полученной из мономерной смеси при $f_{\text{МАК}} = 10$ мол%.

нат БТК являются эффективными лишь для акрилатов, поэтому увеличение содержания в мономерной смеси метакриловой кислоты приводит к закономерному потере контроля над молекулярно-массовыми характеристиками, повышению молекулярной массы сополимеров и отклонению теоретической молеку-

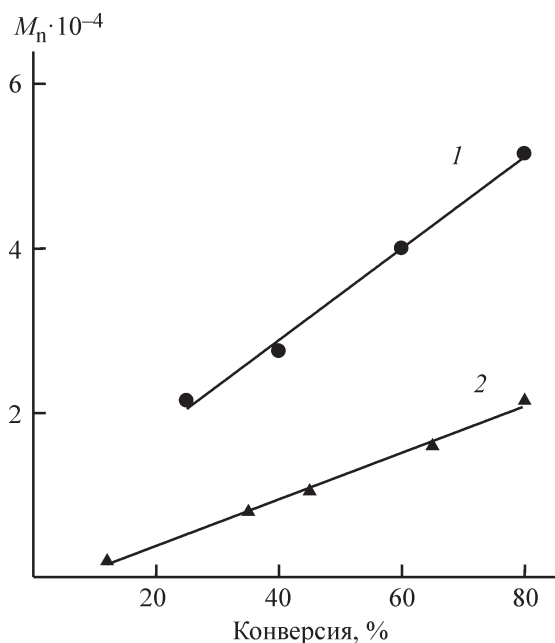


Рис. 2. Зависимость среднечисленной молекулярной массы от конверсии при сополимеризации МАК и МА ($f_{\text{МАК}} = 10$ мол%) в присутствии $2 \cdot 10^{-2}$ (1) и $5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ ЦПДТ (2) при 80°C, [ДАК] = 10^{-3} моль·л⁻¹.

лярной массы от экспериментально найденной методом ГПХ. В связи с этим процессы самоорганизации сополимеров в растворах, монослоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра–Блоджетт были изучены для узкодисперсного градиентного сополимера, полученного в присутствии ЦПДТ (табл. 2): Г–(МАК–МА) с $M_n = 1.59 \cdot 10^4$ [с мольной долей МАК в сополимере ($F_{\text{МАК}}$) 14.2 мол%]. Для сравнения был получен статистический сополимер близкой ММ радикальной сополимеризацией в присутствии передатчика цепи ДДМ: С–(МАК–МА) с $M_n = 1.81 \cdot 10^4$ [с мольной долей МАК в сополимере ($F_{\text{МАК}}$) 13.7 мол%], условия синтеза представлены в табл. 2.

Свойства растворов растекания сополимеров МАК–МА. Ранее было показано, что самоорганизация амфифильных полимеров на границе раздела вода–воздух определяется состоянием макромолекул в растворе растекания, из которого формируется монослой [36].

Для изученных сополимеров МАК–МА методом светорассеяния зафиксировано унимодальное распределение. Определенные методом светорассеяния ММ сополимеров близки к значениям, полученным методом ГПХ (табл. 3). Для сополимера С–(МАК–МА) гидродинамический радиус макромолекул (R_h) составил 4.8 нм, в то время как для Г–(МАК–МА) — 3.6 нм. Видимо, в случае узкодисперсного градиентного сополимера, где «голова» макромолекулы обогащена звеньями МАК, которые нерастворимы в хлороформе, макромолекулы в растворе «поджимаются» по сравнению с клубком статистического сополимера. В случае последнего звенья МАК распределены по длине цепи случайно, и растворимость определяется наличием преобладающего количества звеньев МА, поэтому в растворе его макроклубок набухает.

Имеющиеся публикации по изучению сополимеров МАК в растворах в основном относятся к сополимерам с преобладающим содержанием метакриловой кислоты, что обеспечивает их хорошую растворимость в воде. В работе [37] была изучена самоорганизация в водной среде и установлено влияние рН на этот процесс для градиентных амфифильных блок-сополимеров на основе стирола и акриловой кислоты (с содержанием ПАК 68 и 73%), полученных методом контролируемой радикальной полимеризации с участием диэтилфосфоно-2,2-диметилпропилнитроксила. Методом динамического рассеяния света для растворов этого блок-сополимера было обнаружено, что при $\text{pH} \geq 7.5$ сополимеры находятся в полностью растворенном состоянии из-за сильного электростатического отталкивания между

Таблица 2

Условия синтеза и характеристики сополимеров Г-(МАК-МА) и С-(МАК-МА), [ДАК] = 10⁻³ моль·л⁻¹

$f_{\text{МАК}}$, мол%	T , °С	Содержание, моль·л ⁻¹	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n	$F_{\text{МАК}}$, мол%
Градиентный сополимер Г-(МАК-МА)						
10	60	ЦПДТ, 0.05	74.6	1.59	1.12	14.2
Статистический сополимер С-(МАК-МА)						
10	80	ДДМ, 0.124	53.6	1.81	1.36	13.7

Таблица 3

Данные методов гелепроникающей хроматографии и светорассеяния для растворов сополимеров МАК-МА

Полимер	ГПХ (растворитель — ТГФ)		Светорассеяние (растворитель — хлороформ)	
	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	R_h , нм
Г-(МАК-МА)	1.59	1.78	1.70	3.6
С-(МАК-МА)	1.81	2.46	1.80	4.8

заряженными карбоксильными группами акриловой кислоты, и уменьшение гидродинамического радиуса отвечает наличию индивидуальных макромолекул. Увеличение гидродинамического радиуса частиц при понижении рН, начиная с определенного порогового значения, авторы связывают с самосборкой блок-градиентного сополимера в мицеллоподобные агрегаты. Такие агрегаты состоят из гидрофобных, обогащенных звеньями стирола доменов, стабилизированных гидрофильной короной, состоящей из ПАК. Одним из важных свойств данной системы является обратимость процесса мицеллообразования при изменении рН раствора.

В работе [38] авторы провели исследования поведения в водном растворе сополимеров МАК-ММА, полученных методом полимеризации с переносом атома (ATRP), с близкими M_n , но различного строения: композиционно однородные ($M_w/M_n = 1.17$), линейно градиентные ($M_w/M_n = 1.12$), триблок-сополимеры со средним градиентным блоком ($M_w/M_n = 1.24$) и диблок-сополимеры ($M_w/M_n = 1.18$). Было обнаружено, что градиентные и блок-сополимеры способны при повышении рН образовывать мицеллы в отличие от «классического» сополимера, который полностью растворяется в щелочной среде. Для градиентного сополимера отмечен наибольший средний размер мицелл, наибольшая рН-чувствительность при переходе от слабокислого раствора к нейтральному, гидроди-

намический радиус мицелл градиентного сополимера увеличивается сильнее остальных. Причина различного поведения заключается в микроструктуре цепи. У диблок-сополимера только 50% длины цепи составляет ионизированную «корону» мицеллы, остальная часть, состоящая из звеньев ММА, формирует ядро мицеллы. Мицеллы градиентного сополимера при полной ионизации диссоциирующих звеньев формируют большую «корону» (87% длины цепи) и маленькое ядро (13% длины цепи). Триблок-сополимеры занимают промежуточное положение, имея корону не более 2/3 от длины цепи.

Самоорганизация макромолекул сополимеров Г-(МАК-МА) и С-(МАК-МА) на границе раздела вода-воздух. В последнее время изучению монослоев Ленгмюра уделяется большое внимание в связи с возросшим интересом к системам с субмолекулярными размерами [39, 40]. Это касается разных областей технических и естественных наук, начиная с микроэлектроники и заканчивая молекулярной биологией. Таким образом, изучение монослоев полимеров является важным промежуточным этапом в формировании структур на твердых подложках и дальнейшем создании молекулярных устройств различных типов [41].

Несмотря на то что звенья (мет)акрилатов в гомо- и сополимерах не обладают ярко выраженной дифильностью, в некоторых случаях они способны

формировать устойчивые мономолекулярные пленки. Нами были подобраны условия формирования устойчивых монослоев сополимеров МАК–МА различного строения (скорость сжатия монослоя, объем раствора растекания), получены изотермы поверхностного давления в условиях сжатие–растяжение. При использовании в качестве субфазы воды (рН 6.2) для сополимеров определен оптимальный объем раствора растекания, который составил 10 мкл, при рабочей концентрации раствора $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Именно в этом случае образуются наиболее стабильные и воспроизводимые монослои с максимальным давлением разрушения (π_{col}), кроме того, на изотермах поверхностного давления, полученных в условиях сжатие–растяжение, отсутствует петля гистерезиса (рис. 3). Из рис. 3 видно, что при данном значении рН структура цепи не оказывает существенного влияния на поведение макромолекул на границе раздела вода–воздух. Для сополимеров различной структуры давления разрушения монослоя близки $\pi_{\text{col}} \sim 21\text{--}22 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, а значение A_0 для С–(МАК–МА) равно $1.35 \text{ м}^2 \cdot \text{мг}^{-1}$, для Г–(МАК–МА) — $1.25 \text{ м}^2 \cdot \text{мг}^{-1}$.

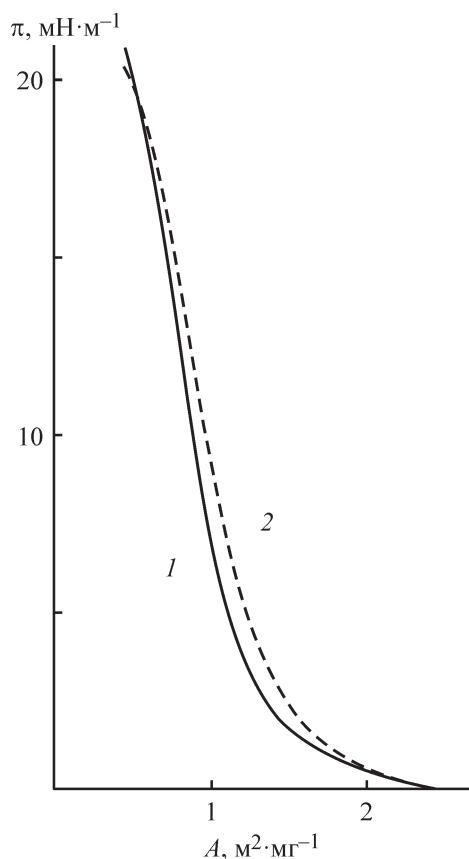


Рис. 3. Изотермы поверхностного давления: Г–(МАК–МА) (1) и С–(МАК–МА) (2), объем раствора растекания 10 мкл, рН 6.2.

В работе [42] было установлено, что монослои градиентных сополимеров характеризуются большими удельными площадями, чем монослои аналогичных по составу статистических сополимеров. Показано, что статистические сополимеры при определенных условиях могут образовывать истинный монослой на поверхности водной фазы. Для сополимера стирол–метакриловая кислота (СТ–МАК) было изучено влияние рН водной фазы на свойства мономолекулярного слоя и установлено, что увеличение рН приводит к резкому росту поверхностного давления и площади, занимаемой монослоем, в области $\text{pH} > 10$. Отмечается, что это явление аналогично явлению полиэлектролитного набухания в объемных растворах. При этом монослои градиентного сополимера СТ–МАК, сформированные на щелочной субфазе, характеризуются не только большей площадью, но и устойчивостью по сравнению со статистическими сополимерами (высокие значения π_{col}). Эти выводы сделаны из анализа изотерм поверхностного давления для сополимеров СТ–МАК одинакового состава, но полученных при различных условиях.

Закономерно ожидать ощутимого влияния микроструктуры сополимеров на способность звеньев МАК к диссоциации и для системы МАК–МА, а значит, на рН-чувствительность сополимеров. Для этого были получены изотермы поверхностного давления для статистического и градиентного сополимеров МАК–МА при использовании субфаз в интервале $6.2 < \text{pH} < 10.2$. Действительно, отклик градиентных узкодисперсных сополимеров на изменение рН субфазы сильно отличается от отклика статистических сополимеров. Удельная площадь A_0 С–(МАК–МА) с ростом рН незначительно возрастает, причем линейно и монотонно до значения рН 9.5 (рис. 4, а). Видимо, на данном участке ионизации звеньев МАК в монослое не происходит. Это возможно, если большинство звеньев МАК связаны внутрицепными водородными связями внутри клубка макромолекулы и не касаются субфазы. Резкое увеличение A_0 происходит только при $\text{pH} > 10$, что соответствует разворачиванию макроклубков за счет отталкивания ионизованных звеньев.

Для узкодисперсного Г–(МАК–МА) на зависимостях $A_0 = f(\text{pH})$ имеют место экстремумы со значительными изменениями A_0 (рис. 4, б). В данном случае на зависимости $A_0 = f(\text{pH})$ можно выделить четыре участка: на первом, в интервале $6.2 < \text{pH} < 7.5$ значение A_0 возрастает с 1.24, что совпадает с данными для виниловых мономеров, до значения $1.8 \text{ м}^2 \cdot \text{мг}^{-1}$, больше свойственного агрегатам и мицеллам. Начиная с рН 7.5 мицеллы полностью сфор-

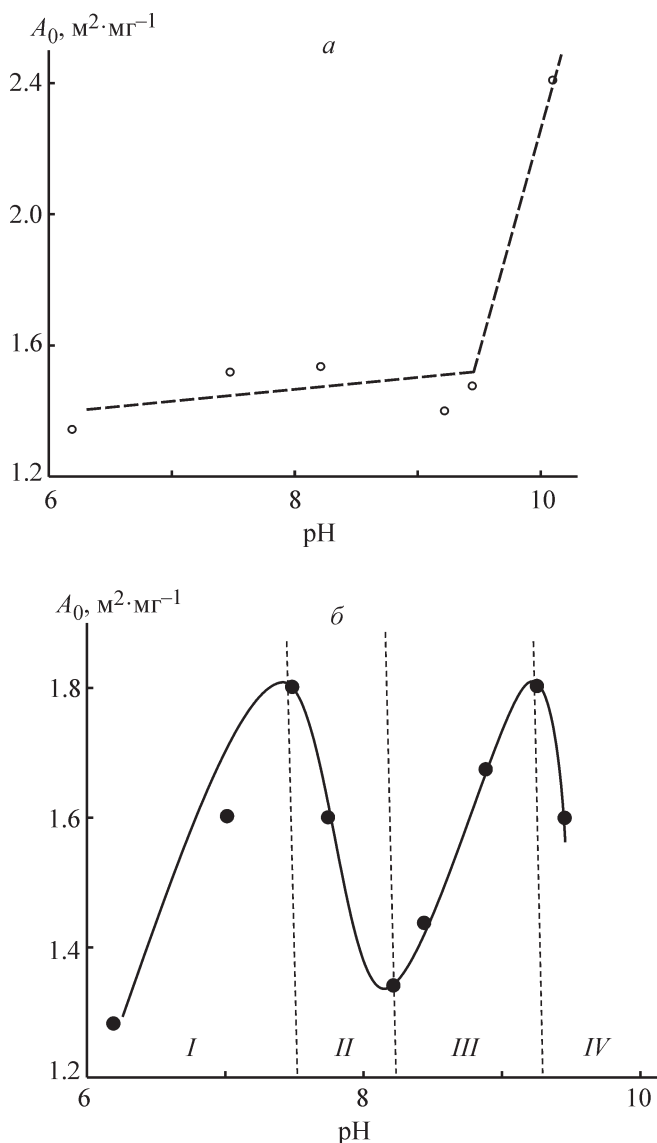


Рис. 4. Зависимость площади, приходящейся на 1 мг полимера в монослое, от pH для C-(МАК-МА) (а) и Г-(МАК-МА) (б).

мированы и происходит постепенное погружение в объем субфазы «головы» градиентной макромолекулы, обогащенной звеньями МАК, где гидроксильные группы уже подверглись диссоциации (участок II). Это явление можно оценить количественно, применив уравнение [43]

$$R (\%) = \frac{(A_1 - A_0^{\text{pH}})}{A_1} \cdot 100,$$

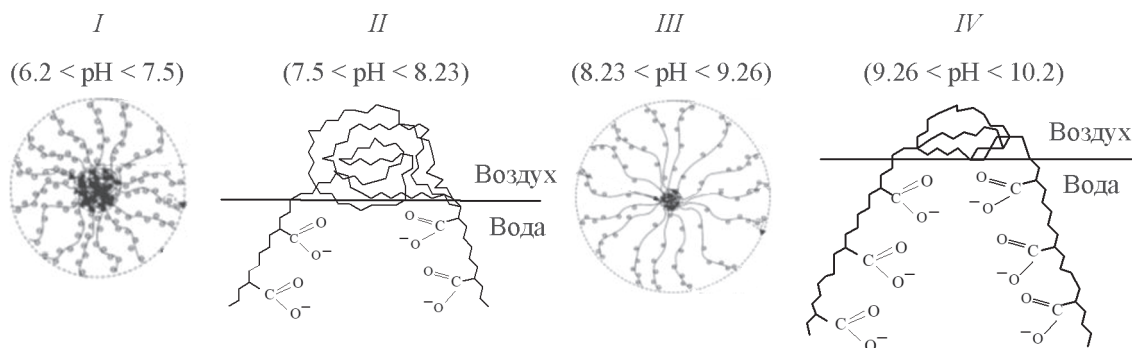
где $R (\%)$ — процент длины полимерной цепи, погруженной в объем субфазы; A_1 — площадь, занимаемая полимером без погружения гидрофильных участков в воду; A_0^{pH} — удельная площадь при данном значении pH.

Справедливо принять за $A_1 = A_0^{\text{pH} = 7.5}$. Тогда при pH 8.23, отвечающем минимуму удельной площади, получим $R^{\text{pH} = 8.23} = 26.1\%$ длины цепи, что соответствует участку макромолекулы градиентного сополимера, наиболее обогащенному звеньями МАК, т. е. «голове». При значениях $8.23 < \text{pH} < 9.26$ (участок III) происходит ионизация карбоксильных групп, расположенных ближе к ядру мицеллы, которые ранее были экранированы от субфазы, что вызывает увеличение размера мицеллы за счет электростатического отталкивания. При pH 9.26 в ядре мицеллы остаются только «хвостовые» части градиентных макромолекул, которые состоят полностью из звеньев МА. На последнем, IV участке происходит погружение части участков макромолекул, подобно тому как это происходило с «головой» на участке II (см. схему).

Свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт сополимеров Г-(МАК-МА) и С-(МАК-МА). Пленки Ленгмюра–Блоджетт сополимеров МАК-МА различного строения были перенесены с субфаз $6.2 < \text{pH} < 10.2$. Изученные сополимеры МАК-МА содержат в своем составе около 14 мол% звеньев МАК, которые способны растворяться в воде и ионизироваться при

Схема

Ориентирование макромолекул Г-(МАК-МА) в монослоях Ленгмюра



определенных значениях pH, поэтому была изучена кинетика смачивания пленок Ленгмюра–Блоджетт (рис. 5). В качестве контактных жидкостей использовали воду и иодистый метилен. Из рис. 5 видно, что в случае воды практически для всех пленок Ленгмюра–Блоджетт Г–(МАК–МА) (кроме пленки, перенесенной при pH 7.5), первые 10 мин происходит впитывание контактной жидкости на поверхности (изменение угла смачивания на 9–15°), что может быть связано со значительным содержанием звеньев МАК в поверхностном слое пленки и подтверждается небольшими изменениями контактных углов смачивания при использовании иодистого метилена (рис. 5, б).

Из данных табл. 4 видно, что наименьший $\theta_{\text{рав}}(\text{H}_2\text{O}) = 39^\circ$ характерен для пленки Ленгмюра–Блоджетт, полученной при pH 7.5, для этой же пленки угол смачивания при использовании неполярной контактной жидкости $\theta_{\text{рав}}(\text{CH}_2\text{I}_2) = 33^\circ$, причем в обоих случаях изменение углов смачивания со временем незначительно (рис. 5, а, б, кривая 1), т. е. различные по природе контактные жидкости практически не взаимодействуют с поверхностью пленки, но хорошо растекаются по ней. Можно предположить, что в данном случае агрегаты и мицеллы, которые сформировались на участке I (рис. 4, б) в монослоях Ленгмюра при данном значении pH, сохраняют свою структуру и при переносе в пленках. По полученным значениям γ_s (62.7 мДж·м⁻²) данная пленка Ленгмюра–Блоджетт является самой гидрофильной,

кроме того, для нее получено самое большое значение γ_s^p (26.5 мДж·м⁻²).

Для пленки Ленгмюра–Блоджетт, перенесенной при pH 8.1, значения $\theta_{\text{рав}}(\text{H}_2\text{O}) = 48^\circ$, а $\theta_{\text{рав}}(\text{CH}_2\text{I}_2) = 45^\circ$ (рис. 5, а, б, кривая 2). Кинетические данные показывают, что в случае воды происходит сильное впитывание капли в поверхность (изменение угла смачивания от 61 до 48°), что может свидетельствовать о наличии на поверхности пленки Ленгмюра–Блоджетт «головы» градиентной макромолекулы, обогащенной звеньями МАК, которые в монослоях начинают погружаться в субфазу и при переносе монослоя частично остаются на ее поверхности (рис. 4, б, участок II). При этом изменение $\theta(\text{CH}_2\text{I}_2)$ со временем незначительно (рис. 5, б, кривая 2).

Максимальный $\theta_{\text{рав}}(\text{H}_2\text{O}) = 53^\circ$ и минимальный $\theta_{\text{рав}}(\text{CH}_2\text{I}_2) = 28^\circ$ получены для пленки Ленгмюра–Блоджетт, перенесенной при pH 9.3 (табл. 4; рис. 5, а, б, кривая 3). Это может быть связано с тем, что на поверхности пленки в основном преобладают звенья МА, о чем свидетельствует невысокое значение суммарной поверхностной энергии Гиббса пленки ЛБ (56.4 мДж·м⁻²), причем дисперсионная составляющая поверхностной энергии этой пленки (39.8 мДж·м⁻²) практически в 2 раза превышает полярную составляющую (16.6 мДж·м⁻²), которая имеет самое низкое значение по сравнению с остальными изученными пленками. Таким образом, вернувшись к рис. 4, б (участок IV), в данном случае можно го-

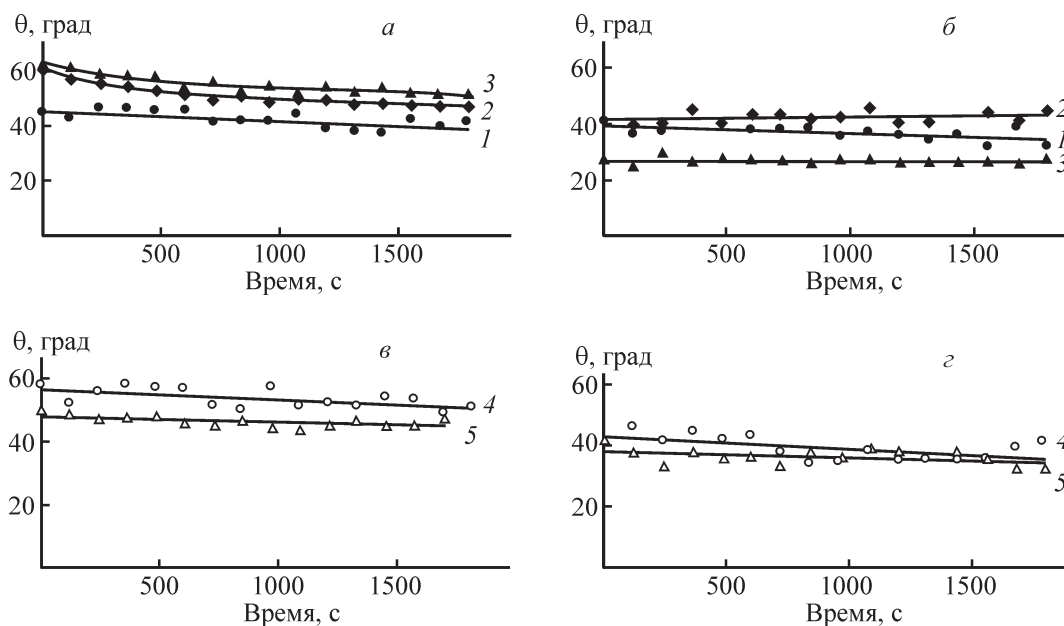


Рис. 5. Кинетика смачивания пленок Ленгмюра–Блоджетт Г–(МАК–МА), перенесенных при pH 7.5 (1), 8.1 (2) и 9.3 (3), С–(МАК–МА), перенесенных при pH 7.4, (4) и pH 10.0 (5).

Контактная жидкость: а, в — H₂O; б, г — CH₂I₂.

Таблица 4

Значения равновесных углов смачивания θ и энергетических характеристик пленок Ленгмюра–Блоджетт сополимеров МАК–МА

pH	$\theta(\text{H}_2\text{O}) \pm 1$	$\theta(\text{CH}_2\text{I}_2) \pm 1$	Поверхностная энергия Гиббса, мДж·м ⁻²		
	град		$\gamma_s^p (\pm 1.5)$	$\gamma_s^d (\pm 1.5)$	γ_s
Градиентный сополимер Г–(МАК–МА)					
6.2	45	33	22.7	36.9	59.6
7.0	46	32	21.8	37.4	59.3
7.5	39	33	26.5	36.4	62.7
8.1	48	45	24.1	31.2	55.4
8.7	51	42	20.9	33.1	54.0
9.3	53	28	16.6	39.8	56.4
10.2	47	35	21.9	36.2	58.0
Статистический сополимер С–(МАК–МА)					
6.2	55	33	16.3	37.9	54.2
7.0	45	38	23.9	34.6	58.5
7.4	50	38	20.5	35.2	55.7
8.0	57	43	17.1	33.4	50.5
9.0	51	39	20.2	34.6	54.8
10.0	47	32	21.2	37.5	58.7

ворить о переносе мицелл с границы раздела вода–воздух на пленку Ленгмюра–Блоджетт при данном значении pH с сохранением структуры: на поверхности пленки остаются ядра мицелл, содержащие «хвостовые» части градиентных макромолекул, которые состоят из звеньев МА, к подложке обращаются ионизированные карбоксильные группы, которые в монослое были погружены в субфазу (см. схему).

В случае сополимера С–(МАК–МА) на зависимости $A_0 = f(\text{pH})$ (рис. 4, а) было обнаружено две области поведения макромолекул на границе раздела вода–воздух (пленки Ленгмюра–Блоджетт перенесены при аналогичных условиях). На рис. 5, в, г в качестве примера представлена кинетика смачивания пленки Ленгмюра–Блоджетт С–(МАК–МА), перенесенной с pH 7.5, водой (рис. 5, в, кривая 4) и CH_2I_2 (рис. 5, г, кривая 4) и пленки ЛБ с pH 10.0 (кривая 5, тестовая жидкость вода — рис. 5, в и тестовая жидкость CH_2I_2 — рис. 5, г). Из кинетических зависимостей видно, что в обоих случаях не происходит взаимодействия контактных жидкостей с поверхностью пленки, что проявляется в незначительных изменениях

углов смачивания во времени. Для пленки Ленгмюра–Блоджетт, перенесенной при pH 10.0, $\theta_{\text{рав}}(\text{H}_2\text{O}) = 47^\circ$ и $\theta_{\text{рав}}(\text{CH}_2\text{I}_2) = 32^\circ$. Несмотря на близкие значения рассчитанных γ_s^p и γ_s^d пленок Ленгмюра–Блоджетт С–(МАК–МА) (табл. 4), значение $\theta_{\text{рав}}(\text{CH}_2\text{I}_2)$ для пленки с pH 10.0 минимально, т. е., по-видимому, в данном случае на поверхности преобладают гидрофобные взаимодействия, что может быть связано с обогащением поверхности пленки звеньями МА. При данном значении pH звенья МАК сополимера на границе раздела вода–воздух были ионизованы, что приводит к резкому увеличению значения A_0 за счет разворачивания макромолекул (рис. 4, а). При переносе пленки на подложку в данном случае ионизованные звенья ориентируются к гидрофильной пластине, а звенья МА выталкиваются в воздух.

В пользу высказанных предположений о возможности переноса структурированных систем (мицеллы, агрегаты) с монослоев с разным значением pH субфазы на пластины по технологии Ленгмюра–Блоджетт свидетельствуют данные, полученные методом АСМ (рис. 6). Из рис. 6 видно, что в случае сополимера

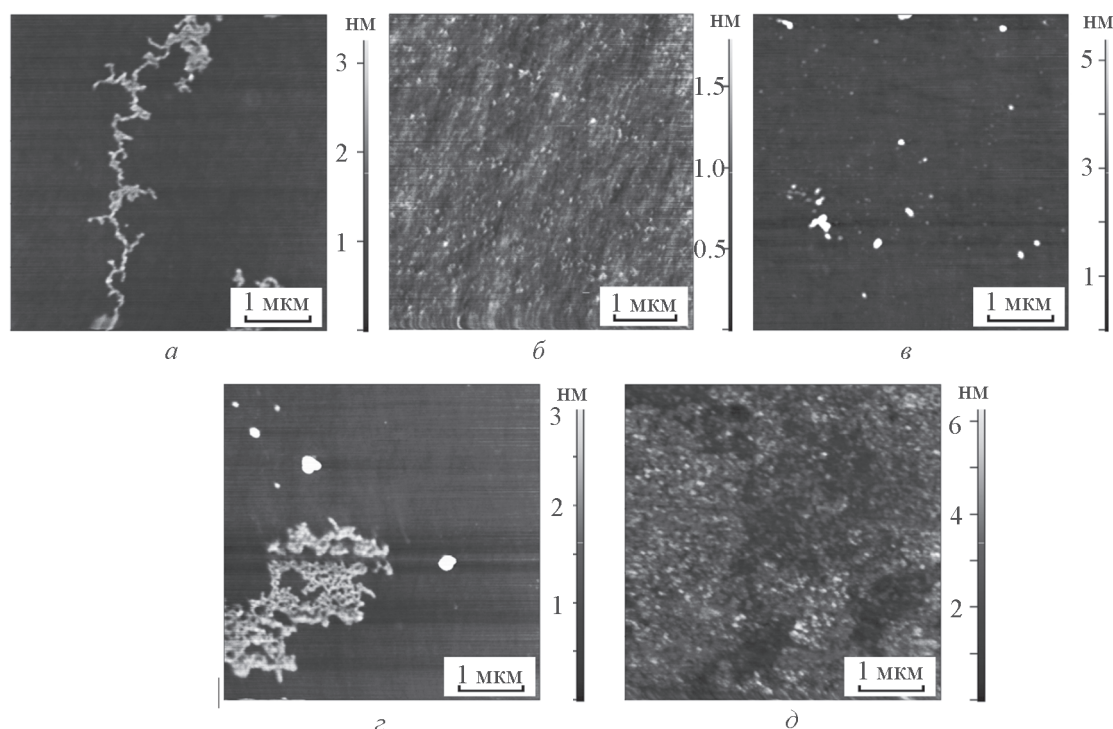


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности пленок Ленгмюра–Блоджетт Г–(МАК–МА), перенесенных при рН 7.5 (а), 8.1 (б), 9.3 (в), С–(МАК–МА), перенесенных при рН 7.4 (з) и 10.0 (д).

с градиентной структурой для пленок ЛБ, перенесенных при рН 7.5, на поверхности наблюдаются упорядоченные ленточные структуры, в то время как для пленки Ленгмюра–Блоджетт с рН 8.1 (рис. 6, б) характерна однородная поверхность. Для пленки Ленгмюра–Блоджетт, перенесенной при рН 9.3, на поверхности обнаружены агрегаты размером 0.2 мкм. В случае пленки Ленгмюра–Блоджетт статистического сополимера С–(МАК–МА), перенесенной при рН 7.4, на поверхности обнаружена сетчатая структура с петлеобразными фрагментами, при увеличении рН субфазы, видимо, происходит структурирование поверхности, что приводит к образованию однородной структуры (рис. 6, д). Таким образом, независимо от строения цепи МАК–МА при значении рН ~7.5 в пленках Ленгмюра–Блоджетт возможно образование самоорганизующихся структур. Форма этих структур определяется поведением макромолекул в монослоях Ленгмюра.

Выводы

Методом радикальной полимеризации с обратной передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации был получен узкодисперсный градиентный сополимер метакриловой кислоты с метилакрилатом ($M_n = 1.59 \cdot 10^4$). Для сравнения получен

сополимер близкого состава и молекулярной массы со статистическим распределением звеньев вдоль цепи. Изучено влияние структуры цепи на процессы самоорганизации сополимеров метакриловая кислота–метилакрилат в растворах, монослоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра–Блоджетт. Установлено, что структура цепи оказывает существенное влияние на поведение макромолекул в монослоях Ленгмюра и в пленках Ленгмюра–Блоджетт, что проявляется в наличии нескольких областей существования структурированных систем (мицеллы, агрегаты) в зависимости от рН субфазы. При этом в растворах хлороформа (раствор растекания, из которого формируется монослой) методом светорассеяния зафиксированы индивидуальные макромолекулы с гидродинамическим радиусом 3.6 нм в случае градиентного сополимера и 4.8 нм для статистического сополимера.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 16-33-50161-мол_нр), Министерства образования и науки Российской Федерации (гос. задание № 4.1537.2014К), а также гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00843.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Замышляева Ольга Георгиевна, д.х.н., доцент, профессор Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4331-3125>

Ионычев Борис Николаевич, студент Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8610-7973>

Фролова Анастасия Ивановна, студентка Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1143-4851>

Батенькин Максим Александрович, к.х.н., научный сотрудник Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1977-691X>

Симонова Мария Александровна, к.физ.-мат.н., старший научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5186-7876>

Копылова Нина Афанасьевна, к.х.н., доцент Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8408-666X>

Зайцев Сергей Дмитриевич, д.х.н., доцент, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8897-4437>

Семчиков Юрий Денисович, д.х.н., профессор, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1829-7274>

Список литературы

- [1] *Mascia L.* Polymers in Industry from A to Z: A Concise Encyclopedia. New York: Wiley, 2012. 380 p.
- [2] Encyclopedia of polymer science and technology / Ed. by H. F. Mark. 3rd Ed. V. 1. New York: John Wiley & Sons, 2004. 154 p.
- [3] *Semchikov Ju. D., Slavnickaja N. N., Rjabov S. A.* // Acta Polymerica. 1985. V. 36. N 8. P. 451–453.
- [4] *Semchikov Yu. D., Smirnova L. A., Kopylova N. A., Izvolenskii V. V.* // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. N 10. P. 1213–1219.
- [5] *Chong Y. K., Le T. P. T., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H.* // Macromolecules. 1999. V. 32. N 6. P. 2071–2074.
- [6] *Заремский М. Ю., Калугин Д. И., Голубев В. Б.* // Высокомолекуляр. соединения. 2009. Т. 51А. № 1. С. 137–161 [*Zaremski M. Yu., Kalugin D. I., Golubev V. B.* // Polym. Sci. Ser. A. 2009. V. 51. N 1. P. 103–122].
- [7] *Loiseau J., Doërr N., Suau J.M., Egraz J. B., Llauro M. F., Ladavière C., Claverie J.* // Macromolecules. 2003. V. 36. N 9. P. 3066–3077.
- [8] *Kiehl J., Delaite C., Bistac S. Schuller A.S., Farge H.* // Polymer. 2012. V. 53. N 3. P. 694–700.
- [9] *Zhao Y., Ying-Wu Luo Y.-W., Ye C., Li B.-G., Zhu S.* // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 2009. V. 47. N 1. P. 69–79.
- [10] *Mountrichas G., Pispas S.* // Macromolecules. 2006. V. 39. N 14. P. 4767–4774.
- [11] *Mori H., Muller A. H. E.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. N 10. P. 1403–1439.
- [12] *Сивцов Е. В., Черникова Е. В., Терпугова П. С., Ясногородская О. Г.* // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 4. С. 630–638 [*Sivtsov E. V., Chernikova E. V., Terpugova P. S., Yasnogorodskaya O. G.* // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. N 4. P. 630–638].
- [13] *Chernikova E. V., Zaitsev S. D., Plutalova A. V., Mineeva K. O., Zotova O. S., Vishnevetsky D. V.* // RSC Advances. 2018. V. 8. N 26. P. 14300–14310.
- [14] *Ионычев Б. Н., Семчиков Ю. Д., Копылова Н. А., Андреева Е. С., Зайцев С. Д.* // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 5. С. 653–658 [*Ionychev B. N., Semchikov Yu. D., Kopylova N. A., Andreeva E. S., Zaitsev S. D.* // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 5. P. 640–645].
- [15] *Semsarilar M., Admiral V., Blanazs A., Armes S. P.* // Langmuir. 2012. V. 28. N 1. P. 914–922.
- [16] *Chen L., Yan L., Li Q., Wang C., Chen S.* // Langmuir. 2010. V. 26. N 3. P. 1724–1733.
- [17] *Amjad Z.* Water Soluble Polymers. Solution properties And Applications. New York: Kluwer Acad. Publ., 2002. 267 p.
- [18] *Rinaldi D., Hamaide T., Graillat G., d'Agosto F.* // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 2009. V. 47. N 12. P. 3045–3055.
- [19] *Reb P., Margarit-Puri K., Klapper M., Mullen K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. N 21. P. 7718–7723.
- [20] *Ahmed M., Narain R.* // Progress Polym. Sci. 2013. V. 38. N 5. P. 767–790.
- [21] *Schuerer N., Klok H. A.* // Langmuir. 2011. V. 27. N 8. P. 4789–4796.
- [22] *Trojer M. A., Holmberg K., Nyden M.* // Langmuir. 2012. V. 28. N 9. P. 4047–4050.

- [23] Trojer M.A., Wendel A., Holmberg K., Nyden M. // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 375. N 1. P. 213–215.
- [24] Riess G. // *Progress Polym. Sci.* 2003. V. 28. N 7. P. 1107–1170.
- [25] Yao O., Ravi P., Tam T., Gan L. H. // *Langmuir.* 2004. V. 20. N 6. P. 2157–2163.
- [26] Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. 520 с. [Weissberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E. *Technique of Organic Chemistry*. V. VII. *Organic Solvents*. 2nd Ed. New York: Wiley-Intersci., 1955. 435 p.]
- [27] Черникова Е. В., Тарасенко А. В., Гарина Е. С., Голубев В. Б. // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. № 10. С. 1787–1800 [Chernikova E. V., Tarasenko A. V., Garina E. S., Golubev V. B. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2006. V. 48. N 10. P. 1046–1057].
- [28] Черникова Е. В., Терпугова П. С., Гарина Е. С., Голубев В. Б. // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49А. № 2. С. 208–221 [Chernikova E. V., Terpugova P. S., Garina E. S., Golubev V. B. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2007. V. 49. N 2. P. 108–119].
- [29] Chong Y. K., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. N 13. P. 4446–4455.
- [30] Морозова Л. А., Кошеварова Ю. А., Слепцова О. М., Переплетчикова Е. М., Калинина Е. И. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972. 232 с.
- [31] Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
- [32] Джейкок М., Парфум Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с. [Jaycock M. J., Parfitt G. D. *Chemistry of interfaces*. New York: John Wiley & Sons, 1981. 279 p.]
- [33] Kaelble D. H. *Physical chemistry of adhesion*. Chap. 5. New York: Wiley Intersci., 1971. 507 p.
- [34] Rukenstein E., Lee S. H. // *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V. 120. N 1. P. 153–161.
- [35] *Polymer Handbook* / Ed. By J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. New York: Wiley, 1999. 2366 p.
- [36] Замышляева О. Г., Лаптева О. С., Батенькин М. А., Семчиков Ю. Д., Мельникова Н. Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1823–1836 [Zamyshlyayeva O. G., Lapteva O. S., Baten'kin M. A., Semchikov Yu. D., Melnikova N. B. // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. N 8. P. 1823–1836].
- [37] Borisova O., Billon L., Zaremski M., Grassl B., Bakaveva Z., Lapp A., Stepanek P., Borisov O. // *Soft Matter.* 2012. V. 8. N 29. P. 7649–7659.
- [38] Zhao Y., Luo Y. W., Li B. G., Zhu S. // *Langmuir.* 2011. V. 27. N 18. P. 11306–11315.
- [39] Ji-Woong P., Hyungsoo K., Mingu H. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. N 8. P. 2935–2947.
- [40] Kumaki J., Kawauchi T., Yashima E. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. N 3. P. 1209–1215.
- [41] Pethica B. A. // *Thin Solid Films.* 1987. V. 152. P. 3–8.
- [42] Туршатова А., Пастухов М. О., Семчиков Ю. Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1999. Т. 41А. № 5. С. 844–845 [Turshatov A. A., Pastukhov M. O., Semchikov Yu. D. // *Polym. Sci. Ser. A.* 1999. V. 41. N 5. P. 558–561].
- [43] Hironaka S., Meguro K. // *J. Colloid Interface Sci.* 1971. V. 35. N 3. P. 367–371.