

К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ  
А.Б. ЗЕЗИНА

УДК 541.64:539.2

КОЛЛАПС–ДЕКОЛЛАПС ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ  
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2020 г. Е. Е. Махаева<sup>а,\*</sup>, Д. В. Барсука<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119899 Москва, Ленинские горы, Россия

\*e-mail: makh@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 14.08.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Изучено влияние температуры на сорбцию воды гелями на основе сополимеров N-изопропилакриламида с *n*-стиролсульфонатом натрия, содержащих 1, 3 и 5 мол. % заряженных мономерных звеньев, в водных средах в присутствии соли (NaCl, KCl) или мочевины. Показано, что инкубация гелей в растворах соли приводит к сжатию гелей. При повышении температуры наблюдается коллапс гелей во всех исследуемых средах. Разница температуры коллапса геля в воде и растворе соли растет с увеличением доли заряженных звеньев в полимерной сетке геля и концентрации соли в растворе. При возвратном понижении температуры и деколлапсе масса всех гелей в растворах соли (0.5–5.0 мас. %) полностью восстанавливается. Инкубация гелей в водных растворах мочевины (0.5–5.0 мас. %) практически не оказывает влияния на сорбцию воды гелями до коллапса и температуру коллапса. Однако степень набухания полиэлектролитных гелей при деколлапсе, вызванном понижением температуры, значительно меньше исходного значения в отличие от полностью обратимого набухания геля поли(N-изопропилакриламида) в аналогичных условиях.

DOI: 10.31857/S2308112020010071

## ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролиты являются предметом экспериментальных и теоретических исследований на протяжении почти полувека. Такой интерес обусловлен их свойствами: растворимостью в воде, ионной проводимостью, сильными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. Полиэлектролиты имеют приложение в медицине, фармакологии, тканевой инженерии и пластической хирургии; их используют в бытовой химии, сельском хозяйстве и многих других областях, где важную роль играют простота синтеза, надежность, высокие абсорбционные свойства, селективность к внешним воздействиям. Много лет изучением свойств полиэлектролитных систем занимался профессор, член-корреспондент РАН А.Б. Зезин. Широкое признание получили его работы в области полиэлектролитных и интерполимерных комплексов.

Последние годы все больше внимания уделяется так называемым восприимчивым полимерам, в частности термочувствительным полиэлектролитным системам. В ряду термочувствительных полимеров можно выделить полимеры, претерпевающие переход клубок–глобула при значениях температуры, близких к температуре функционирования живых систем. Одним из

наиболее широко известных термочувствительных полимеров является поли(N-изопропилакриламид) (ПНИПА). Этот полимер приобрел огромную популярность в последние три десятилетия благодаря чувствительному к температуре переходу клубок–глобула с нижней критической температурой растворения  $\sim 32^\circ\text{C}$ . Для сшитых полимерных систем наблюдается объемный фазовый переход [1–7]. Термочувствительность ПНИПА обусловлена балансом гидрофильных и гидрофобных групп макромолекулы. Важным свойством ПНИПА является возможность контролируемого изменения НКТР посредством варьирования соотношения гидрофобных и гидрофильных звеньев в полимере: введения в полимерную цепь гидрофобных и гидрофильных сомономеров, понижающих и повышающих НКТР соответственно.

Полиэлектролитные термочувствительные гели обладают богатым фазовым поведением, возникающим из-за сложного баланса разных взаимодействий (упругости сетки, ван-дер-ваальсовых сил, кулоновских взаимодействий и других), влияющих на которые можно посредством изменения параметров окружающей среды, таких как температура, pH, концентрация соли. Например, соль воздействует на фазовые переходы, осажде-

ние белка, поверхностное натяжение растворов и т.д. Известно, что поведение ПНИПА, в частности НКТР, зависит от типа и концентрации соли в водном растворе и обычно обсуждается в терминах ряда Гофмейстера [8–10].

В случае полиэлектролитных термочувствительных гелей ситуация более сложная, поскольку поведение полиэлектролитных гелей определяется балансом нескольких факторов. Добавление соли в такие системы влияет как на гидратную оболочку полимерных цепей, так и на кулоновские взаимодействия ионогенных групп и осмотическое давление противоионов. При повышении концентрации соли осмотическое давление в растворе увеличивается, а осмотическое давление ионов полимерной сетки уменьшается, кулоновские взаимодействия экранируются ионами соли, что приводит к сжатию геля [11–13].

Несмотря на огромный интерес и обширные исследования термочувствительных полиэлектролитных полимерных систем вопрос об обратимости объемно фазового перехода гелей практически не изучен. В работах [14–16] отмечается неполное восстановление массы термочувствительных полиэлектролитных гелей на основе сополимеров НИПА после коллапса в воде, индуцированного повышением температуры. Полиэлектролитные термочувствительные гели не полностью восстанавливают свою массу в отличие от гелей на основе гомополимеров (например, ПНИПА или полидиаллилдиметиламмоний хлорида). Причем потери массы геля, т.е. уменьшение степени набухания, тем больше, чем выше доля ионогенных звеньев в полимерных цепях сетки геля. Наблюдаемое поведение объяснено формированием при коллапсе ионных пар и мультиплетов-сшивок, часть из которых сохраняется при деколлапсе, приводя тем самым к уменьшению степени набухания геля.

Хорошо известно, что большинство биополимеров – это полиэлектролиты, конформационные превращения которых также обусловлены изменением температуры и (или) химического состава физиологической среды. В этой связи, обратимость конформационных переходов термочувствительных полиэлектролитных гелей становится одной из практически важных задач, поскольку поведение термочувствительных полиэлектролитных гелей при варьировании температуры в различных водных средах можно рассматривать в качестве простейшей модели поведения сложных биополимеров. Важность определения основных закономерностей поведения термочувствительных полиэлектролитных гелей в разных водных средах (при варьировании внешних условий) выходит за рамки изучения только фундаментальных вопросов, поскольку она тесно связана с (де)стабилизацией и денатурацией бел-

ка, что остается серьезной научной и технологической проблемой.

Цель настоящей работы – исследование объемного фазового перехода термочувствительных полиэлектролитных гелей в водных средах при изменении температуры и влияния состава водной среды на обратимость перехода. Ранее в работе [12] было показано, что в воде неполное восстановление массы геля после коллапса, индуцированного температурой, наблюдается для полиэлектролитных термочувствительных гелей вне зависимости от вида ионогенного мономера. В настоящей работе оптимальными представляются мономеры, содержащие сульфатные группы, поскольку, во-первых, степень их ионизации не зависит от pH среды, а во-вторых, при синтезе гелей конверсия близка к 100%. В качестве объектов изучения были выбраны редко сшитые гидрогели на основе сополимеров N-изопропилакриламида и *n*-стиролсульфоната натрия, содержащие 1, 3 и 5 мол. % заряженных мономерных звеньев, гель поли(N-изопропилакриламида) и водные растворы KCl, NaCl, мочевины. Изменение внешних условий (типа и концентрации низкомолекулярной добавки, температуры) позволяет влиять на разные виды взаимодействий, определяющие состояние геля. Концентрация соли (ионная сила раствора) влияет на силу электростатических взаимодействий, осмотическое давление и гидратную оболочку полимера. Температура контролирует силу объемных взаимодействий. Выбор низкомолекулярных добавок в данной работе обусловлен как их влиянием на различные типы взаимодействий в исследуемых системах, так и их значимостью в биологических процессах живых организмов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-изопропилакриламид, натриевую соль *n*-стиролсульфонокислоты (4-винилбензолсульфонат натрия) фирмы “Aldrich”, N,N'-метилен-*bis*-акриламид, персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин “Fluka” – все квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки.

Гели на основе гомополимера ПНИПА и сополимеров НИПА со стиролсульфонатом натрия (SSNa) получали радикальной полимеризацией мономеров (10 мас. %) в воде в присутствии в качестве инициатора персульфата аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина, а также сшивающего агента – N,N'-метилен-*bis*-акриламида (мольное соотношение сшивающего агента к сумме мономеров 1 : 100). Доля SSNa составляла 1, 3 и 5 мол. %.

Для характеристики синтезированных гелей определяли степень конверсии мономеров как 1) отношение массы образца геля, отмытого после синтеза и высушенного ( $m_{\text{сух}}$ ), к массе этого

**Таблица 1.** Характеристики синтезированных гелей на основе ПНИПА и поли(НИПА-co-SSNa)

Содержание SSNa, %	Степень конверсии, %	$\alpha$	$T_{кр}^*$ , °C	$\beta$
0	99 ± 2	20 ± 2	32 ± 2	1.0 ± 0.02
1	100 ± 1	32 ± 2	36 ± 1	0.95 ± 0.03
3	98 ± 1	57 ± 4	40 ± 1	0.90 ± 0.03
5	98.5 ± 1.2	74 ± 5	45 ± 1	0.85 ± 0.04

\*При набухании в воде.

же образца из расчета 100% конверсии, 2) оценивали количество непрореагировавшего SSNa. Для этого после завершения полимеризации часть каждого геля (~1 г) выдерживали в емкости с дистиллированной водой для удаления непрореагировавших мономеров в течение двух суток, после чего образец геля высушивали в вакууме при 60°C и взвешивали (находили  $m_{сух}$ ), а воду, в которой отмывали гель, подвергали спектрофотометрическому анализу. Результаты такого анализа показали отсутствие полосы поглощения 264 нм, характерной для SSNa.

Все гели после синтеза также отмывали в дистиллированной воде.

Коэффициент набухания  $\alpha$ , характеризующий сорбцию воды гелями, рассчитывали как соотношение масс образца геля, равновесно набухшего в воде ( $m_0$ ) и высушенного ( $m_{сух}$ ).

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре “Shimadzu UV-3600”.

Для деионизации воды использовали установку Milli-Q “Millipore”. Удельное сопротивление деионизованной воды составляло 18 Мом/см.

Нагревание образцов проводили на масляной бане с нагревателем “Heidolph MR Hei-Tec” и термопарой “Heidolph EKT Hei-Con”. Образцы гелей в водных растворах нагревали до установленной температуры и выдерживали до достижения равновесной массы, о чем свидетельствовало отсутствие изменения массы образца геля на протяжении суток.

Гравиметрические измерения выполняли на весах “Ohaus Explorer-Pro EP214-C” (погрешность 0.2 мг).

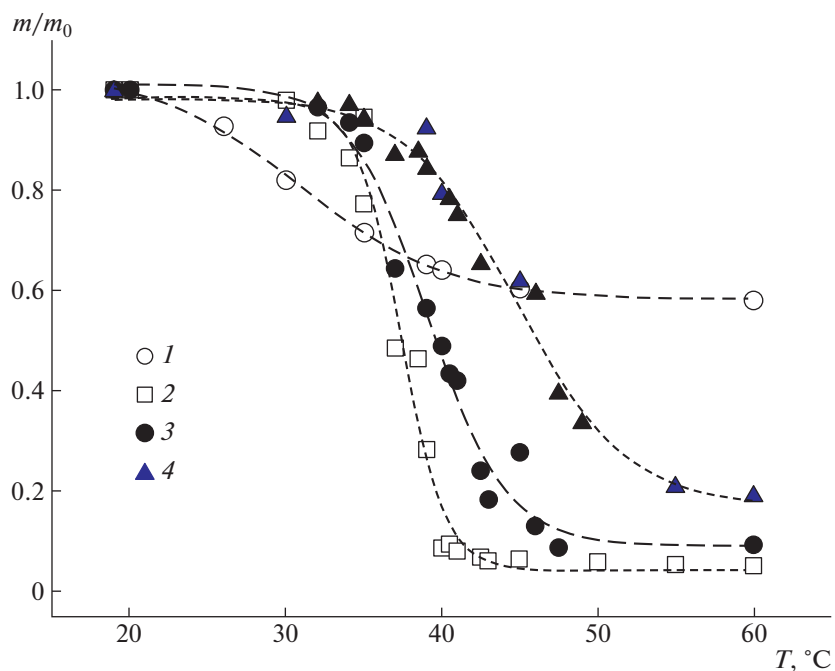
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены основные характеристики синтезированных гелей: значения степени конверсии и коэффициенты набухания в дистиллированной воде. Степень превращения мономеров для всех образцов близка к 100%, а значит, состав полимерной сетки геля соответствует составу реакционной смеси. Как и следовало ожидать, коэффициент набухания геля растет с увеличением содержания SSNa в полимерной сетке, причем

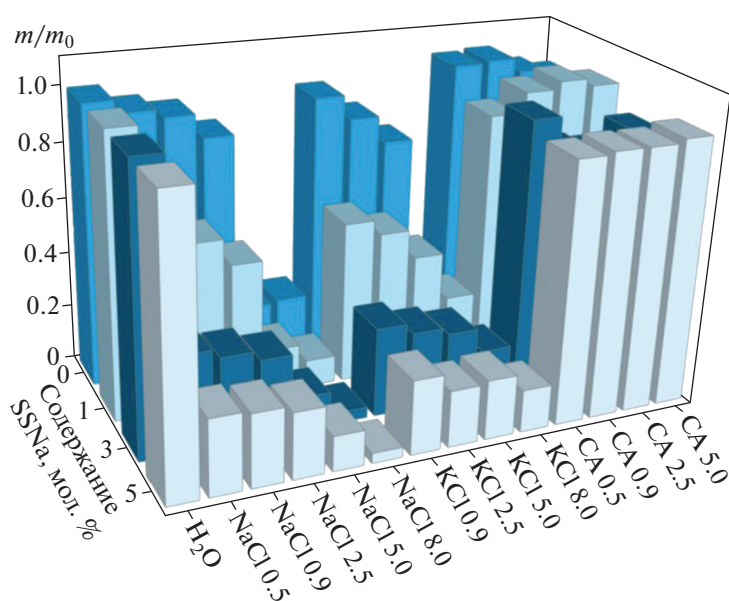
зависимость степени набухания от доли заряженных групп близка к линейной с коэффициентом  $10.50 \pm 1.15$ .

Зависимости относительной массы от температуры свидетельствуют о термочувствительности всех исследуемых гелей (рис. 1). Температура перехода набухшего геля в сжатое состояние  $T_{кр}$  возрастает по мере увеличения доли заряженных звеньев в полимерной сетке. Также можно отметить значительное увеличение амплитуды коллапса полиэлектролитных гелей по сравнению с гелем на основе гомополимера ПНИПА. Наблюдаемые закономерности характерны для полиэлектролитных термочувствительных гелей [15–18], они связаны с конкуренцией взаимодействий, присущих мономерным звеньям полимера. Осмотическое давление противоионов и электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп полимерной сетки геля увеличивают степень набухания геля (см. табл. 1), а соответственно, увеличивается амплитуда коллапса. Кроме того, ионогенные мономерные звенья изменяют последовательность звеньев НИПА и их гидратную оболочку, что в совокупности приводит к росту температуры коллапса.

Исследование влияния соли на поведение полиэлектролитных термочувствительных гелей, учитывая их состав и богатое фазовое состояние, представляет собой многопараметрическую задачу. Во-первых, введение соли в водную среду полиэлектролитного геля оказывает влияние на его состояние, экранируя кулоновские взаимодействия и подавляя осмотическое давление противоионов, что индуцирует сжатие. С другой стороны, добавление соли приводит к изменению нижней критической температуры растворения ПНИПА (или температуры перехода геля в сколлапсированное состояние), причем повышение или понижение температуры зависит от вида соли (ряд Гофмейстера) [7, 8, 19]. За прошедшие годы было предложено много теорий для объяснения этого эффекта, однако обсуждение механизма все еще продолжается [20–22]. В упрощенной модели данный эффект связан с взаимодействием ион-растворитель и его влиянием на гидратную оболочку макромолекулы. Ионы соли, взаимодействуя с молекулами воды гидратной оболочки по-



**Рис. 1.** Зависимость относительной массы гелей, содержащих 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 мол. % (4) звеньев стиролсульфоната натрия, от температуры при инкубации в воде.



**Рис. 2.** Зависимость относительной массы гелей, содержащих 0, 1, 3 и 5 мол. % звеньев стиролсульфоната натрия, от концентрации соли (NaCl, KCl) и мочевины. Концентрация соли и мочевины (мас. %) показана цифрами около обозначения растворенного вещества.

лимера, могут либо уменьшить НКТР, структурируя вокруг себя несколько слоев молекул воды и “отбирая” их от гидратной оболочки полимера, либо увеличить ее за счет деструктурирующего эффекта.

На рис. 2 показана зависимость относительной массы геля от концентрации соли и мочеви-

ны в водном растворе при температуре 20 °С. Увеличение концентрации соли как NaCl, так и KCl в растворе приводит к уменьшению массы геля. Также можно отметить, что чем больше в состав полимера входит звеньев SSNa, тем чувствительнее он к добавлению соли. Так, при инкубации в 0.5% растворе соли (NaCl и KCl) гели поли(НИПА-со-SSNa) с 3 и 5 мол. % заряженных звеньев теря-

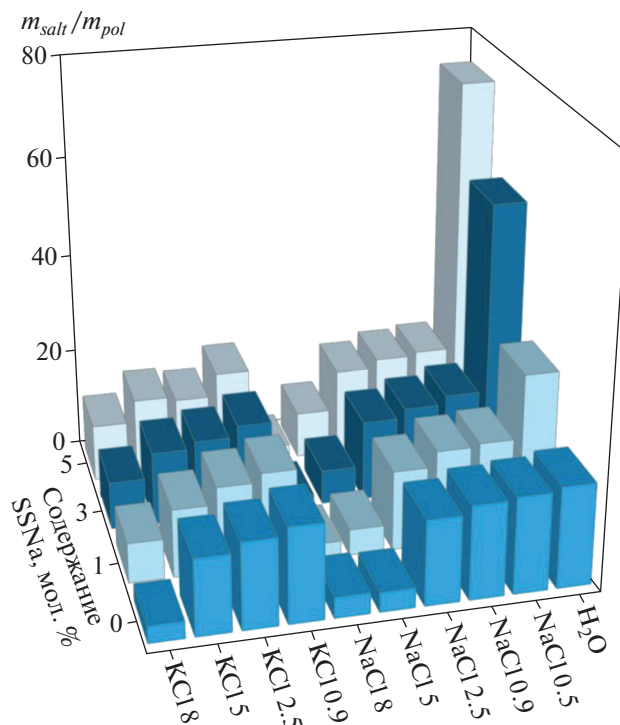
**Таблица 2.** Температура коллапса гелей ПНИПА и поли(НИПА-со-SSNa) в исследуемых водных растворах

Растворенное вещество	Содержание вещества, мас. %	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$			
		0% SSNa	1% SSNa	3% SSNa	5% SSNa
0	0	32	36	40	45
KCl	0.9	28	31	32	34
	2.5	25	28	30	32
	5.0	22	26	28	31
NaCl	0.5	30	33	34	34
	0.9	29	31	32	34
	2.5	25	28	30	31
Мочевина	0.9	31	35	43	45
	2.5	31	36	42	44
	5.0	32	38	42	46

ют 65 и 75% сорбированной воды, в то время как гель с 1% звеньев SSNa при такой же концентрации соли теряет лишь 40%. Катион соли не оказывает заметного влияния на поведение гелей. Степени набухания гелей, выраженные соотношением равновесной массы геля в растворе соли  $m_{salt}$  к массе полимера в геле (т.е. массе высушенного образца  $m_{pol}$ ) данного образца, при равных значениях концентрации соли в растворе близки для всех исследуемых гелей (рис. 3). Следовательно, уже при концентрации соли 0.5% происходит эффективное экранирование кулоновских взаимодействий, и осмотическое давление в растворе превышает осмотическое давление противоионов сетки геля для всех исследуемых образцов, нивелируя роль заряженных звеньев в поведении гелей. Последующее уменьшение массы гелей при увеличении концентрации соли можно связать с дегидратацией полимерных цепей, индуцированной воздействием ионов соли на гидратную оболочку мономерных звеньев.

При увеличении температуры в водных растворах NaCl и KCl так же, как и в воде, наблюдается коллапс всех исследуемых гелей. Температура коллапса гелей в растворах соли ниже, чем температура коллапса в воде (табл. 2). Разница значений температуры коллапса геля в воде и растворе соли  $\Delta T$  растет с увеличением доли SSNa в сетке геля, а также с увеличением концентрации соли в растворе (рис. 4), что приводит к сближению зависимостей относительной массы геля от температуры для всех исследованных гелей (рис. 5), т.е. нивелированию влияния заряженных звеньев. Таким образом, основные параметры, характеризующие объемный фазовый переход полиэлектролитных гелей (температура и амплитуда коллапса), в растворах соли при концентрации последней выше 0.5% практически не зависят от доли заряженных мономерных звеньев в сетке геля.

Противоположное влияние на сорбцию воды гелями оказывает мочеви́на (карбамид). При инкубации гелей в водных растворах мочевины в исследованном интервале концентраций (до 5 мас. %) степень набухания гелей практически не зависит от концентрации мочевины в растворе (см. рис. 2). Зависимости относительной массы от температуры для гелей в растворах мочевины также близки к



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента набухания гелей  $m_{salt}/m_{pol}$ , содержащих 0, 1, 3 и 5 мол. % звеньев стиролсульфоната натрия, от концентрации соли (NaCl, KCl). Концентрация соли (мас. %) показана цифрами около обозначения соли.

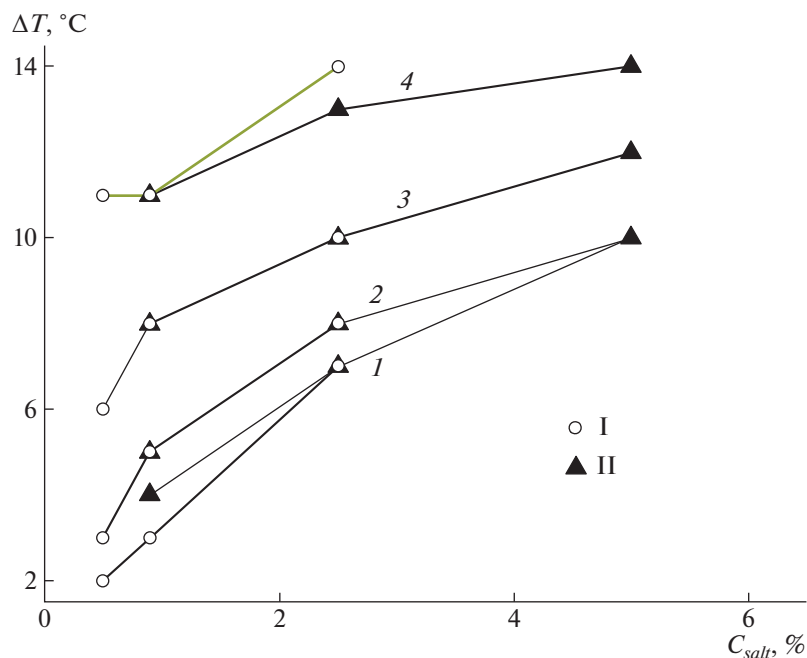


Рис. 4. Разность температуры коллапса гелей, содержащих 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 мол. % (4) SSNa, в воде и растворе соли в качестве функции концентрации соли: I – NaCl, II – KCl.

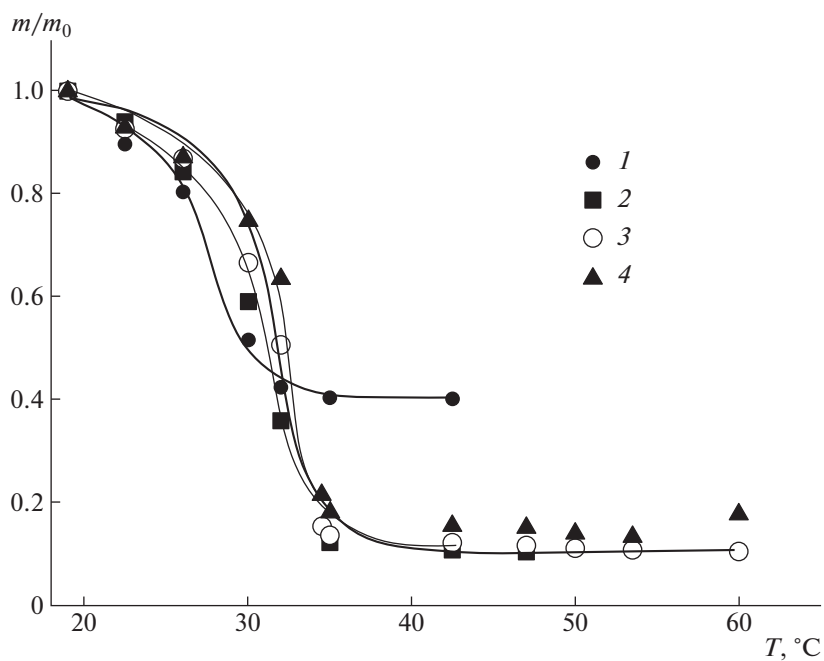
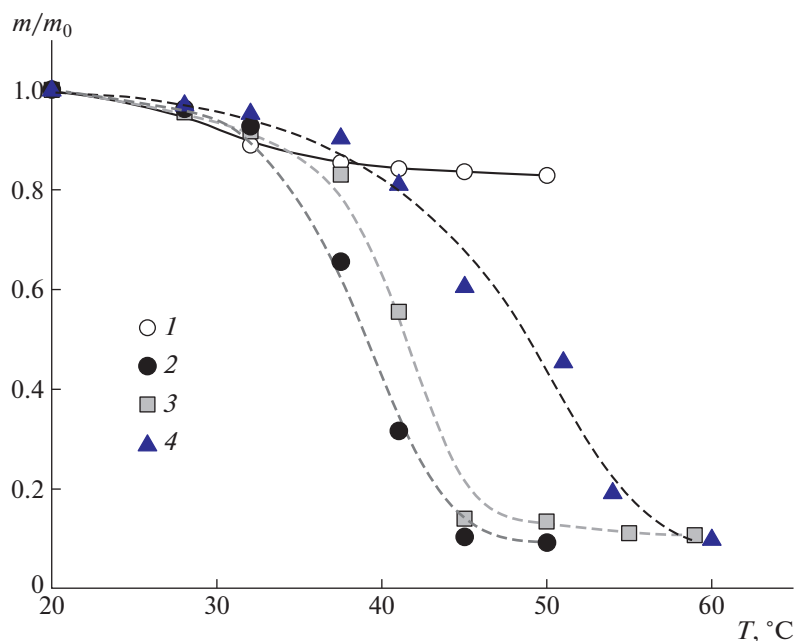


Рис. 5. Зависимость относительной массы гелей, содержащих 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 мол. % (4) звеньев стиролсульфоната натрия, от температуры при инкубации в водном растворе NaCl с концентрацией 2.5 мас. %.

таковым для гелей, инкубированных в воде (рис. 1 и б). Здесь можно только отметить уменьшение изменения относительной массы геля гомополимера ПНИПА в растворах мочевины при увеличении температуры по сравнению с ампли-

тудой коллапса в воде: при температуре выше температуры объемного фазового перехода геля  $m/m_0 = 0.6$  и  $0.8$  соответственно. Отличия в поведении гелей в водных растворах солей и мочевины связаны с взаимодействиями, присущими



**Рис. 6.** Зависимость относительной массы гелей, содержащих 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 мол. % (4) звеньев стиролсульфоната натрия, от температуры при инкубации в 2.5 мас. % водном растворе мочевины.

данным полимерным цепям, соли и мочевины. Мочевина в отличие от солей не влияет на кулоновские взаимодействия, которые связаны с присутствием заряженных групп в полимерной сетке геля и определяют свойства полиэлектролитных гелей.

Одним из основных вопросов настоящего исследования является вопрос обратимости коллапса полиэлектролитных термочувствительных гелей. С целью анализа обратимости коллапса гелей, исследуемые образцы после коллапса пять–семь суток выдерживали при 20  $^\circ\text{C}$ , т.е. ниже температуры перехода. После достижения равновесия (о чем свидетельствует отсутствие изменения массы геля в течение трех суток) определяли соотношение массы набухшего после коллапса геля  $m_{rev}$  к первоначальной массе набухшего геля  $m_0$ . Это соотношение обозначили как коэффициент повторного набухания:  $m_{rev}/m_0 = \beta$ . Анализ коэффициентов повторного набухания показал, что  $\beta$  близок единице при повторном набухании геля ПНИПА как в воде, так и в растворах солей. В то же время для гелей поли(НИПА-со-SSNa), инкубированных в воде, при снижении температуры и набухании гелей после коллапса, масса гелей полностью не восстанавливается,  $\beta < 1$  (см. табл. 1). “Недобор” воды растет (количество сорбированной воды уменьшается) при увеличении доли заряженных звеньев в полимерной сетке, что находится в соответствии с полученными ранее результатами [14]. Ситуация изменяется, если гели инкубированы в растворе соли. Во всем исследо-

ванном диапазоне концентрации солей KCl, NaCl (за исключением области высоких значений концентрации NaCl) коэффициент повторного набухания близок к единице.

Коллапс-деколлапс полиэлектролитных гелей, инкубированных в растворах мочевины, приводит к значительному снижению  $\beta$ . В растворах мочевины коэффициент повторного набухания гелей меньше единицы для всех полиэлектролитных гелей даже при небольшой концентрации мочевины и падает с ее ростом, достигая 0.5 для геля, содержащего 5 мол. % SSNa в 8% растворе (рис. 7).

Неполное восстановление массы полиэлектролитного термочувствительного геля после коллапса связывается с образованием ионных пар и мультиплетов, которые выполняют роль дополнительных сшивок в полимерной сетке [14]. Такое поведение термочувствительных полиэлектролитных гелей можно объяснить особенностями их структуры. Амфифильные полимеры могут собираться в различные микроструктуры (например, конформации “ожерелья”) [23, 24]. Формирование данных структур инициируется структурой мономерных звеньев, поскольку гидрофобные группы взаимодействуют в основном друг с другом, а гидрофильные группы контактируют с растворителем, избегая контактов с гидрофобными группами. Это влечет внутримолекулярную сегрегацию и образование микроструктур. При повышении температуры кооперативная дегидратация и формирование гидрофобных кластеров

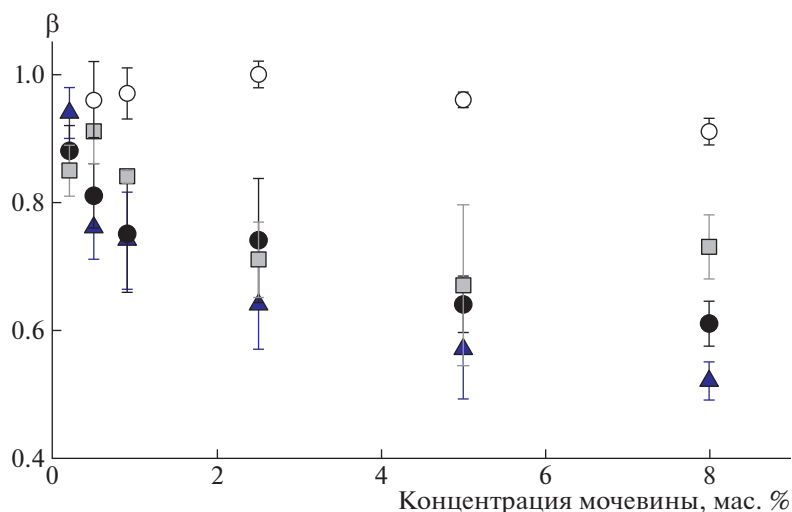


Рис. 7. Зависимость коэффициента повторного набухания  $\beta$  от концентрации мочевины для гелей, содержащих 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 мол. % (4) звеньев стиролсульфоната натрия.

приводят к неоднородному распределению плотности мономерных звеньев полимерной сетки. При коллапсе полиэлектролитного геля происходит, во-первых, увеличение концентрации ионных групп в объеме геля, а во-вторых, изменение полярности среды геля, т.е. диэлектрическая проницаемость у полимера обычно намного ниже, чем у воды, что индуцирует образование ионных пар и способствует образованию мультиплетов. Можно предположить, что в кластерах с повышенной плотностью мономерных звеньев формируются ионные пары и их мультиплеты [25], часть из которых не разрушается при повторном набухании геля при деколлапсе.

В присутствии ионов (NaCl, KCl), как показано выше, кулоновские взаимодействия заряженных мономерных звеньев экранированы, что отражается на формировании ионных пар и их мультиплетов: снижается энергетический барьер, контролирующий связь ионных пар, а также усиливается молекулярная динамика [26, 27]. Другой фактор, влияние которого может изменить формирование структур при коллапсе–деколлапсе, — изменение гидратной оболочки полимерных цепей под воздействием ионов соли. В результате, дополнительные сшивки при деколлапсе полиэлектролитного термочувствительного геля в растворах соли не образуются, и гель полностью восстанавливает свою массу.

В растворе мочевины основные взаимодействия, определяющие поведения геля, иные. Так, допускается дополнительное образование водородных связей с участием молекул мочевины и амидных групп ПНИПА [28, 29] и проявление дополнительных сшивок в геле. При высокой температуре молекулы мочевины заменяют молекулы воды, связанные с амидными группами, и не-

которые молекулы мочевины продолжают взаимодействовать с полимером даже при последующем снижении температуры ниже температуры объемного фазового перехода. Учитывая, что коэффициент возвратного набухания в растворах мочевины значительно ниже для полиэлектролитных гелей, можно сделать вывод, что именно присутствие заряженных групп вносит значимый вклад в уменьшение сорбции воды при деколлапсе, молекулы мочевины усиливают этот эффект, формируя дополнительные сшивки посредством водородных связей.

Таким образом, количественные характеристики объемного фазового перехода термочувствительных полиэлектролитных гелей и его обратимость зависят как от структуры полимерной сетки геля, так и от состава водной среды и определяются конкуренцией внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематический анализ сорбции воды гелями на основе сополимера НИПА с SSNa, содержащими разную долю заряженных звеньев, при инкубации в растворах соли и мочевины разной концентрации при изменении температуры демонстрирует особенности объемного фазового перехода термочувствительных полиэлектролитных гелей, связанные со структурой полимерных цепей. Результаты настоящего исследования могут дать более глубокое понимание основных закономерностей поведения биомолекул при варьировании внешних условий и определить методы, корректирующие его.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eliassaf E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 3. P. 873.
2. *Лебедева Т.Л., Мальчугова О.И., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 113.
3. *Shibayama M., Tanaka T., Han C.C.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 6829.
4. *Shibayama M., Tanaka T., Han C.C.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 6842.
5. *Shibayama M., Ikkai F., Shiwa Y., Rabin Y.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 5227.
6. *Tanaka T., Annaka M.J.* // Intelligent Mater. Sys. 1993. V. 4. P. 548.
7. *Grinberg V.Ya., Grinberg N.V., Mikheeva L.M., Dembo A.T., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R., Grosberg A.Yu., Tanaka T.A.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 7. P. 1603.
8. *Zhang Y., Furyk S., Bergbreiter D.E., Cremer P.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 14505.
9. *Zhang Y., Furyk S., Sagle L.B., Cho Y., Bergbreiter D.E., Cremer P.S.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 8916.
10. *Gibb C.L.D., Gibb B.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 7344.
11. *Marcus Y.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 1346.
12. *Ohmine I., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5725.
13. *Sing C.E., Zwanikken J.W., Olvera de la Cruz M.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 12. P. 5053.
14. *Kozhunova E.Yu., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 12. P. 1135.
15. *Kozhunova E.Yu., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Polymer. 2012. V. 53. № 12. P. 2379.
16. *Kozhunova E.Yu., Makhaeva E.E., Grinberg N.V., Burova T.V., Grinberg V.Ya., Khokhlov A.R.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2012. V. 67. № 4. P. 372.
17. *Bogdashkina D.V., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 6. P. 773.
18. *Rumyantsev A.M., Pan A., Roy S.G., De P., Kramarenko E.Yu.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 17. P. 6630.
19. *Freitag R., Garret-Flaudy F.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 9. P. 3434.
20. *Zhang Y., Cremer P.* // Curr. Opin. Chem. Biol. 2006. V. 10. P. 658.
21. *Heyda J., Dzubiella J.* // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 10979.
22. *Kunz W., Holmberg K., Zemb T.* // Curr. Opin. Coll. Int. Sci. 2016. V. 22. P. 99.
23. *Larin D.E., Glagoleva A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V.* // Polymer. 2018. V. 146. P. 230.
24. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 10103.
25. *Крамаренко Е.Ю., Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1570.
26. *Jomaa H.W., Schlenoff J.B.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 8473.
27. *Zhang Z., Chen Q., Colby R.H.* // Soft Matter. 2018. V. 14. P. 2961.
28. *Lu Y., Ye X., Zhou K., Shi W.* // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P. 7481.
29. *Sagle L.B., Yanjie Zhang, Litosh V.A., Xin Chen, Younhee Cho, Cremer P.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 26. P. 9.