

УДК 541.64:539.199

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СТРОЕНИЯ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Г. М. Павлов^{a,*}, А. А. Гостева^a, О. А. Доммес^a, О. В. Окатова^a, И. И. Гаврилова^a, Е. Ф. Панарин^{a,b}

^a Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

^b Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, Россия

*e-mail: georges.pavlov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2020 г.

После доработки 12.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Изучены амфифильные сополимеры N-метил-N-винилацетамида и алкилированного N-метил-N-виниламина, сочетающие в себе гидрофильную основу и гидрофобные боковые цепи различной длины, несущие заряд. Сопоставлены результаты и рассмотрены особенности применения известных методик определения характеристической вязкости в водных и органических растворителях. Сделаны выводы о внутримолекулярной организации в молекулярных цепях исследованных сополимеров и проявлении гидрофобных взаимодействий в макромолекулах с разной длиной алкильных радикалов. Выявлены условия, при которых амфифильный характер сополимеров не проявляется. Предложено в качестве меры гидрофобности цепей сополимеров рассматривать знак и величину второй производной зависимости $\ln \eta_r = f(c[\eta])$.

DOI: 10.31857/S2308112021010077

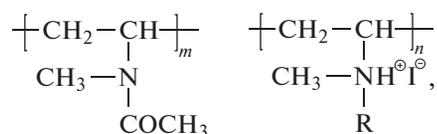
ВВЕДЕНИЕ

Изучение внутримолекулярной организации сополимеров, сочетающих гидрофильную основу и гидрофобные боковые цепи, а также несущих заряд, представляет фундаментальный интерес, заключающийся в рассмотрении конкуренции трех типов взаимодействий и их влияния на размеры цепей, помещенных в различные растворители. Внимание к амфифильным сополимерам определяется тем, что в макромолекулярных клубках возможно формирование гидрофобных внутренних доменов, т.е. образование в объеме макромолекулы мицеллярных областей в водном растворе. Мицеллярные структуры способны нести гидрофобные биологически активные вещества, инкапсулированные в гидрофобном ядре, и удерживать их в водном растворе за счет гидрофильной оболочки [1, 2]. В настоящее время интенсивно ведутся работы по синтезу и исследованию свойств амфифильных полимеров [3–7].

Подобные системы могут быть изучены различными методами, например, ЯМР- и УФ-спектроскопией, нейтронным рассеянием, динамическим светорассеянием, а также методами молекулярной гидродинамики [8–11]. Значительную роль играют теоретические работы, моделирую-

щие процессы самоорганизации амфифильных полимеров [12–14]. Мониторинг молекулярных свойств таких полимеров методами молекулярной гидродинамики и оптики является одним из основных инструментов для получения информации о размерах и конформационном статусе растворенных макромолекул.

В ряде работ [15–19] комплексно изучены гидродинамические и оптические свойства макромолекул линейных полимеров на основе N-виниламидов в разбавленных растворах, которые относятся к малоизученной группе водорастворимых полимеров. Исследование внутримолекулярной организации сополимеров N-метил-N-винилацетамида и алкилированного N-метил-N-виниламина, сочетающих гидрофильную основу и гидрофобные боковые цепи, несущие заряд, вызывает интерес в плане изучения нескольких типов взаимодействий в макромолекулах при различных условиях:



где R = $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Таблица 1. Гидродинамические и молекулярные характеристики образцов сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина в 0.1 моль/л NaCl при 25°C

Образец, №	R	$[\eta]$, см ³ /г	$s_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$L \times 10^8$, см	l_{phil}/l_{phob}
1	C ₁₂ H ₂₅	75	1.72	2.80	150	3200	1.03
2	C ₁₀ H ₂₁	94	2.20	1.86	130	2880	1.21
3	C ₈ H ₁₇	103	2.28	2.0	120	2760	1.48
4	C ₆ H ₁₃	103	2.0	2.0	100	2390	1.90
5	H	103	—	—	130**	3530	—
6	H	129	—	—	180**	4890	—
7	H	167	2.19*	1.66*	200	5450	—

Примечания. R — алкильный заместитель в N-метил-N-виниламине, L — контурная длина макромолекулы. Образец 1 получен в результате алкилирования образца 6; образцы 2–4 — алкилированием образца 5; образец 7 имеет состав 84 : 16 мол. %; образцы 5–7 — сополимеры N-метил-N-винилацетамида и гидрохлорида N-метил-N-виниламина.

* Измерены в 0.2 моль/л NaCl.

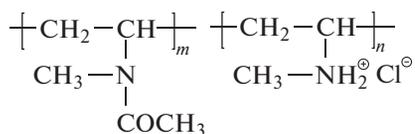
** MM рассчитаны по характеристической вязкости [27].

В настоящей работе на примере указанных выше амфифильных сополимеров рассмотрены особенности определения и интерпретации такой фундаментальной величины, как характеристическая вязкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали статистические сополимеры N-метил-N-винилацетамида и алкилированного N-метил-N-виниламина с алкильными заместителями разной длины в боковых цепях: R = C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁ и C₁₂H₂₅. Состав сополимеров устанавливали по содержанию йода, определяемого кондуктометрическим титрованием.

Сополимеры N-метил-N-винилацетамида и гидрохлорида N-метил-N-виниламина мольного состава 85 : 15 получали в лаборатории гидрофильных полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН путем частичного гидролиза поли(N-метил-N-винилацетамида) [20]:



Подтверждали их структуру с помощью ИК-спектроскопии на спектрометре “Vertek70” (“Brucker”). Содержание заряженных групп определяли при помощи аргентометрического титрования. Алкилирование сополимеров соответствующими йодистыми алкилами проводили по процедуре, изложенной в работе [21].

Вискозиметрические исследования растворов сополимеров осуществляли в капиллярном вискозиметре Оствальда. Скоростную седиментацию изучали на аналитической ультрацентрифуге

“BeckmanXLI” в двухсекторной кювете с оптическим путем 12 мм при скорости вращения ротора 40000 об/мин. Седиментационные интерференционные сканы обрабатывали в программе Sedfit [22]. Поступательную диффузию исследовали на поляризационном диффузомере Цветкова [23] в металлической кювете с тефлоновым вкладышем толщиной 3 см по ходу луча [24]. Фактор плавучести образцов рассчитывали по плотности растворов сополимеров, измеренных на денситометре Kyoto “Electronics DA-640”. Детально протоколы седиментационно-диффузионного анализа представлены в работах [15, 17, 25, 26]. Молекулярные массы рассчитывали по формуле Сведберга:

$$M_{sD} = \frac{RT}{(1 - \nu\rho_0)} \frac{s_0}{D_0}$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, ν — парциальный удельный объем, ρ_0 — плотность растворителя, s_0 — коэффициент седиментации, D_0 — коэффициент поступательной диффузии.

Полный комплекс исследований осуществляли при 25°C в 0.1 моль/л NaCl в условиях подавления полиэлектролитных эффектов. Характеристики образцов 1–7 приведены в табл. 1; значения характеристической вязкости алкилированного сополимера с R = C₁₂H₂₅ и сополимеров N-метил-N-винилацетамида и гидрохлорида N-метил-N-виниламина представлены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Амфифильные сополимеры в водных растворах

Задачей настоящей работы было изучение гидрофобных взаимодействий в цепях алкилированных сополимеров, что осуществимо только при

Таблица 2. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ образцов сополимеров

Образец, №	Растворитель	$[\eta]^*$, см ³ /г	k_H	$[\eta]**$, см ³ /г	$[\eta]***$, см ³ /г	k_K	$[\eta]****$, см ³ /г	$[\eta]_{ср}$, см ³ /г
1	H ₂ O + NaCl 0.1 моль/л	74.0 ± 1.0	0.97	74.0 ± 1.0	76.0 ± 1.0	+0.18	77 ± 1	75 ± 1
	ДМФА + LiBr 0.1 моль/л	57.0 ± 0.1	0.39	54.9 ± 0.6	57.2 ± 0.3	-0.13	56 ± 1	56 ± 1
	ДМФА + LiCl 0.1 моль/л	49.2 ± 0.5	0.47	49.0 ± 3.0	49.7 ± 0.4	-0.10	51 ± 2	50 ± 1
5	H ₂ O + NaCl 0.1 моль/л	105.0 ± 1.0	0.32	100.0 ± 6.0	105.0 ± 1.0	-0.16	100 ± 4	103 ± 3
6	H ₂ O + NaCl 0.1 моль/л	130.0 ± 1.0	0.30	129.0	129.0 ± 1.0	-0.17	126	129 ± 2
7	H ₂ O + NaCl 0.1 моль/л	166.0 ± 1.0	0.35	170.0 ± 1.0	165.4 ± 0.7	-0.14	167 ± 1	167 ± 2

*Значение $[\eta]$ – определенное из построения Хаггинса (k_H); **определенное по начальному наклону зависимости η_{sp} от c ; ***определенное из построения Крэмера (k_K); ****определенное по начальному наклону зависимости $\ln \eta_r$ от c .

подавленных полиэлектролитных эффектах. В бессолевых водных растворах гидродинамическое поведение алкилированных цепей целиком определяется наличием зарядов и практически не зависит от длины алкильного радикала. Результаты вискозиметрических измерений алкилированного статистического сополимера (образец 1) представлены на рис. 1а в координатах, соответствующих уравнениям Хаггинса и Крэмера:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c + \dots \quad (1)$$

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + k_K[\eta]^2 c + \dots, \quad (2)$$

которые являются математически эквивалентными при $c \rightarrow 0$ и $k_K = k_H - 0.5$.

На рис. 1б приведена обработка вискозиметрических результатов в исходных координатах, предложенных Штаудингером и Крэмером [28, 29]:

$$\lim(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \equiv [\eta] \quad (3)$$

$$\lim(\ln \eta_r/c)_{c \rightarrow 0} \equiv [\eta], \quad (4)$$

где $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ – удельная вязкость раствора, $\eta_r = (\eta/\eta_0)$ – относительная вязкость, η_0 и η – динамические вязкости растворителя и раствора соответственно, c – концентрация полимера в растворе.

Соотношения (3) и (4) исторически считаются исходными определениями характеристической вязкости $[\eta]$. Важнейшим результатом работы Штаудингера стал постулат: $[\eta] = KM$, т.е. величина $[\eta]$ является мерой молекулярной массы растворенного полимера. С этого момента вискозиметрия разбавленных растворов высокомолекулярных соединений получила широкое распространение, а $[\eta]$ – одна из основных гидродинамических характеристик макромолекул. Следует отметить, что соотношение $[\eta] = KM$, предложенное Штаудингером, является предтечей известного теперь скейлингового соотношения Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады $[\eta] = KM^{b_\eta}$ и совпадает с последним при $b_\eta = 1$. Молекулярно-физиче-

ский смысл величины $[\eta]$ задается формулой Флори–Фокса: $[\eta] = \Phi \langle h^2 \rangle^{3/2} / M$, где $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулярной цепи, Φ – гидродинамический параметр Флори.

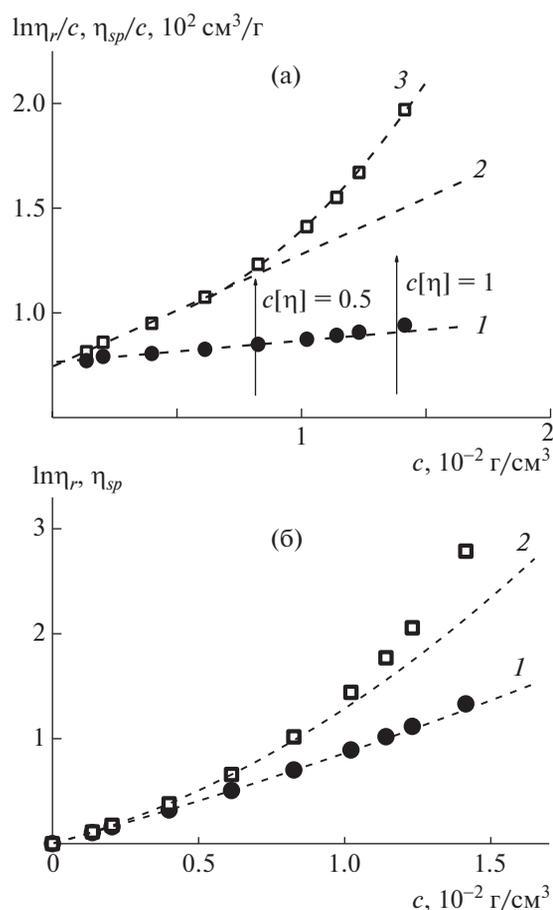


Рис. 1. а – Зависимость $\ln \eta_r/c$ (1) и η_{sp}/c (2, 3) от концентрации для образца 1 в 0.1 моль/л NaCl, кривая 2 – экстраполяция начального участка зависимости 3; б – те же данные, представленные в виде зависимости $\ln \eta_r$ (1) и η_{sp} (2) от концентрации.

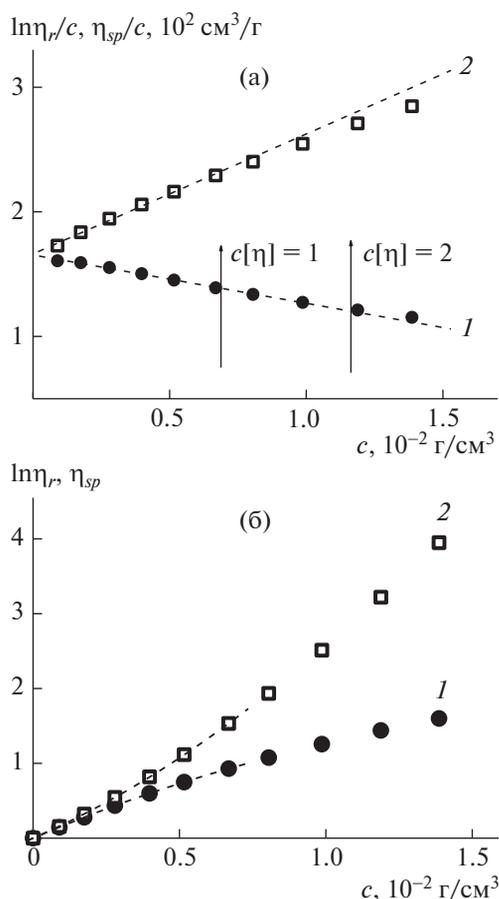


Рис. 2. а – Зависимость $\ln \eta_r/c$ (1) и η_{sp}/c (2) от концентрации для образца 7 в 0.1 моль/л NaCl (а); б – те же данные, представленные в виде зависимости $\ln \eta_r$ (1) и η_{sp} (2) от концентрации.

Результаты, полученные для образца 1, целесообразно сравнить на рис. 2 с аналогичными измерениями в 0.1 моль/л NaCl неалкилированного сополимера (образец 7).

На рис. 1а и 2а стрелками отмечены степени разбавления растворов, характеризующиеся параметром Дебая $c[\eta]$.

При сравнении рис. 1 и 2 обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, наклон зависимости $\ln \eta_r/c$ на рис. 1а или вторая производная зависимости $\ln \eta_r$ на рис. 1б меняют знаки с обычного для гибкоцепных полимеров отрицательного, наблюдаемого для неалкилированного сополимера (рис. 2), на положительный для алкилированного (рис. 1). Во-вторых, линейная зависимость η_{sp}/c (рис. 1а) в области малых значений концентрации наблюдается в меньшем интервале концентрации, чем на рис. 2а, а именно в области $c[\eta] < 0.5$. В интервале $0.5 < c[\eta] < 1.0$ зависимость η_{sp}/c (рис. 1а) хорошо описывается восходящим полиномом второй степени. Подобное отклонение от линейной зависимости величины η_{sp}/c обычно наблюдают для линейных гомополиме-

ров в термодинамически хороших растворителях, но в области значительно бóльших значений концентрации, что связывают с возникновением и нарастанием в растворах межцепных взаимодействий, начиная с определенных значений. Для растворов сополимера 1 нелинейное возрастание величины η_{sp}/c наблюдается в области разбавленных растворов. В то же время, зависимость $\ln \eta_r/c$ остается линейной вплоть до $c[\eta] \approx 1$. Важно, что существенно разная протяженность начальных линейных участков зависимостей η_{sp}/c и $\ln \eta_r/c$ делает предпочтительным использование построения $\ln \eta_r/c$ для надежной экстраполяции этой величины к условию бесконечного разбавления и получению надежного значения $[\eta]$.

Смена знака второй производной зависимости $\ln \eta_r$ от c (или параметра Кремера), а также отклонение от линейности зависимости η_{sp}/c , на наш взгляд, связано с внутримолекулярной самоорганизацией макромолекул сополимера за счет взаимодействия алкильных радикалов. Это можно назвать проявлением внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий типа полимер–полимер на фоне взаимодействий полимер–растворитель. В макромолекулярных клубках сополимеров, содержащих боковые алкильные радикалы, в водной среде возможно формирование гидрофобных внутренних доменов, т.е. образование в объеме отдельной макромолекулы мицеллярных петель.

Отметим, что поскольку для таких систем $(k_H - k_K) \gg 0.5$, то уравнения (2) и (3) перестают быть математически эквивалентными при $c \rightarrow 0$.

Проанализируем, как длина бокового радикала в цепях амфифильных алкилированных сополимеров влияет на характер экспериментальных зависимостей. На рис. 3 представлены данные измерений характеристической вязкости для сополимеров 2–4 в 0.1 моль/л NaCl.

Результаты вискозиметрических измерений растворов алкилированных сополимеров в 0.1 моль/л NaCl обобщены на рис. 4. Координаты $\ln \eta_r - c[\eta]$ позволяют сравнивать вискозиметрические данные полимеров различной молекулярной массы и широко используются в реологии полимеров [30–32].

Так, на рис. 4 видно, что гидрофобные взаимодействия проявляются в растворах сополимеров 1 и 2, содержащих десять и двенадцать атомов углерода в боковых цепях. Для них вторая производная зависимости имеет положительный знак. Однако гидрофобные взаимодействия не детектируются в растворах сополимеров 3 и 4, содержащих шесть и восемь атомов углерода: вторая производная зависимости отрицательная, как и для неалкилированного сополимера (образцы 5–7).

Важным параметром здесь может выступать отношение среднего отрезка между двумя бли-

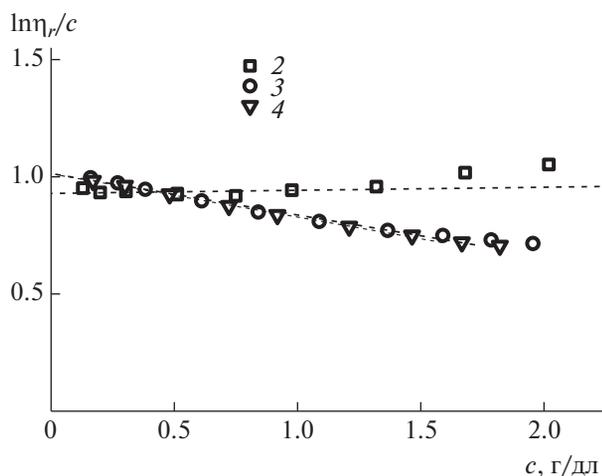


Рис. 3. Зависимость $\ln \eta_r / c$ от концентрации для алкилированных сополимеров 2–4 в 0.1 моль/л NaCl. Здесь и на рис. 4 номера кривых соответствуют нумерации образцов в табл. 1.

жайшими по цепи алкильными радикалами (l_{phil}) к их контурной длине (l_{phob}), характеризующего соотношение гидрофильной и гидрофобной частей сополимера, которое в исследуемом ряду изменяется в пределах $1.03 < l_{phil}/l_{phob} < 1.90$. Степень гидрофобности можно варьировать, изменяя один из параметров или оба. Таким образом, для изученной системы при значениях параметра $l_{phil}/l_{phob} < 1.3$ полимер проявляет внутримолекулярные гидрофобные взаимодействия, а при $l_{phil}/l_{phob} > 1.5$ нет. Удивительно, что данные для образцов 3 и 4 укладываются на единую зависимость с сополимером, не содержащим алифатических групп (образцы 5–7). Таким образом, амфифильный характер указанных сополимеров не прослеживается в их вязком течении в водных растворах.

Амфифильные сополимеры в растворах органических растворителей

Можно “выключить” гидрофобные взаимодействия в цепях сополимера 1, поместив его в органический растворитель, например ДМФА, в котором растворяются оба компонента. Результаты определения характеристик вязкого течения сополимера 1 в среде ДМФА с добавлением низкомолекулярных солей представлены на рис. 5. В среде ДМФА характер вискозиметрических зависимостей $\ln \eta_r / c$ алкилированного сополимера (рис. 5а) такой же, как для неалкилированного сополимера в водно-солевой среде (см. рис. 2а), т.е. они имеют отрицательный наклон. Это позволяет утверждать, что именно взаимодействия гидрофобных боковых радикалов в водной среде являются причиной изменения характера зависи-

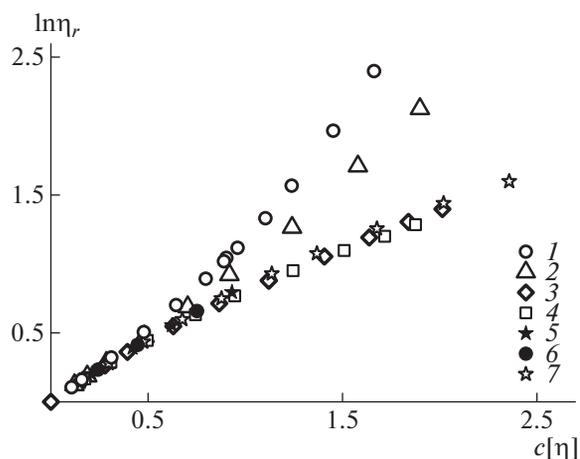


Рис. 4. Зависимость $\ln \eta_r$ от степени разбавления раствора $c[\eta]$ для сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина в 0.1 моль/л NaCl.

мости на рис. 1 и 2. Отметим, что гидродинамический объем макромолекул сополимера 1 в среде ДМФА, т.е. величины $[\eta]$, в 1.3–1.5 раза меньше, чем в 0.1 моль/л NaCl в водном растворе. Самоорганизация макромолекул сополимера с двенадцатью атомами углерода в боковой цепи в водном растворе не приводит к минимальным размерам их клубков.

На рис. 5б представлены зависимости $\ln \eta_r$ от степени разбавления раствора $c[\eta]$ для алкилированного сополимера в 0.1 моль/л NaCl + H₂O, а также в ДМФА + 0.1 моль/л LiCl, ДМФА + 0.1 моль/л LiBr и неалкилированного сополимера в 0.1 моль/л NaCl + H₂O (см. табл. 2). Так, данные для алкилированного образца 1 в ДМФА + 0.1 моль/л LiCl и ДМФА + 0.1 моль/л LiBr и неалкилированного образца сополимера 7 в водно-солевом растворе описываются одним полиномом второй степени: $\ln \eta_r = c[\eta] - (0.135 \pm 0.007)(c[\eta])^2$, а результаты для образца 1 в растворе 0.1 моль/л NaCl + H₂O хорошо аппроксимируются уравнением $\ln \eta_r = c[\eta] + (0.31 \pm 0.02)(c[\eta])^2$.

Экспериментальные данные по поведению линейных гибкоцепных макромолекул в термодинамически хороших растворителях [33–36] и теоретический анализ [37–39] показывают, что их размеры уменьшаются с ростом концентрации. Такому поведению отвечают сополимеры 1 в органическом растворителе и 7 в водно-солевой среде. Однако для алкилированного сополимера 1 в водной среде уже при $c < 1/[\eta]$ (см. рис. 1а, 5б) эффекты как внутримолекулярного, так, возможно, и межмолекулярного взаимодействия между протяженными алифатическими боковыми группами вносят дополнительный вклад в трение макромолекул, т.е. приводят к росту их эффективного гидродинамического объема. Это можно

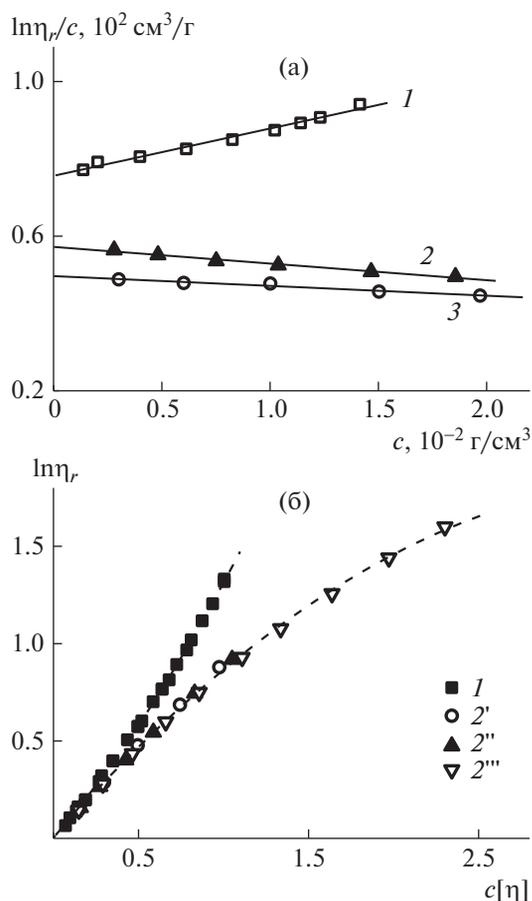


Рис. 5. а – Зависимость $\ln \eta_r / c$ от концентрации для алкилированного сополимера 1 в 0.1 моль/л NaCl + H₂O (1), в ДМФА + 0.1 моль/л LiBr (2), в ДМФА + 0.1 моль/л LiCl (3); б – зависимость $\ln \eta_r$ от степени разбавления $c[\eta]$ для сополимера 1 в 0.1 моль/л NaCl + H₂O (1), ДМФА + 0.1 моль/л LiCl (2') и ДМФА + 0.1 моль/л LiBr (2'') и для сополимера 7 в 0.1 моль/л NaCl + H₂O (2''').

проиллюстрировать в терминах так называемой “текущей характеристической вязкости” [40, 41] $[\eta]^* = d \ln \eta_r / dc$ при $c \neq 0$, которая будет убывать по мере увеличения концентрации для сополимера 1 в органическом растворителе и возрастать для него же в водной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования ряда алкилированных сополимеров показали, что, во-первых, в водных растворах алкилированных сополимеров по сравнению с неалкилированным гомологом происходит изменение знака наклона зависимости $\ln \eta_r / c$ от концентрации с отрицательного на положительный, это можно назвать проявлением гидрофобных взаимодействий в цепях сополимеров; во-вторых, для получения надежного невозмущен-

ного значения величины $[\eta]$ предпочтительно использовать построения Крэмера ($\ln \eta_r / c$ от c); в-третьих, обобщенными координатами при анализе вязкого течения разбавленных растворов полимеров являются $\ln \eta_r$ от степени разбавления раствора $c[\eta]$, позволяющие сопоставлять полимеры разных структур и ММ в разных растворителях; в-четвертых, гидрофобные эффекты наблюдаются в цепях изученных гребнеобразных алкилированных сополимеров (состав сополимера 85 : 15 мол. %) при числе атомов углерода в боковых алифатических цепях ≥ 10 ; в-пятых, мерой гидрофобных взаимодействий может служить величина положительной второй производной зависимостей $\ln \eta_r$ от $c[\eta]$; и, наконец, алкилированные сополимеры не демонстрируют специфики в вязком течении их разбавленных растворов в некоторых органических растворителях. В этом случае амфифильный характер сополимеров не проявляется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта РНФ (№ 18-13-00324).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian L., Yam L., Zhou N., Tat H., Uhrich K.E. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 2. P. 538.
2. Torchilin V.P. // *J. Control. Release*. 2001. V. 73. № 2–3. P. 137.
3. Vilar G., Tulla-Puche J., Albericio F. // *Curr. Drug Deliv.* 2012. V. 9. № 4. P. 367.
4. Ma L., Zhou C.J., Yang Q.Z., Yang X.G., Zhang C., Liao L.Q. // *Curr. Organic Chem.* 2014. V. 18. № 15. P. 1937.
5. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ. СПб.: Профессия, 2014.
6. Lipinski C.A. // *J. Pharmacol. Toxicol. Methods*. 2000. V. 44. № 1. P. 235.
7. Schramm O.G., Pavlov G.M., van Erp H.P., Meier M.A.R., Hoogenboom R., Schubert U.S. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 6. P. 1808.
8. Kidd B.E., Li X.L., Piemonte R.C., Cooksey T.J., Singh A., Robertson M.L., Madsen L.A. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 11. P. 4335.
9. Zinn T., Willner L., Knudsen K.D., Lund R. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 18. P. 7321.
10. Abdelhamid D., Arslan H., Zhang Y.Y., Uhrich K.E. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. № 4. P. 1457.
11. Pavlov G.M., Knop K., Okatova O.V., Schubert U.S. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. № 21. P. 8671.
12. Larin D.E., Lazutin A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V. // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 27. P. 7000.
13. Vasilevskaya V.V., Markov V.A., ten Brinke G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 20. P. 7722.
14. Glagolev M.K., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // *Polymer*. 2017. V. 125. P. 234.

15. Pavlov G.M., Okatova O.V., Michailova A.V., Ulianova N.N., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Macromol. Bioscience*. 2010. V. 10. P. 790.
16. Pavlov G.M., Okatova O.V., Gavrilova I.I., Ulianova N.N., Panarin E.F. // *Polymer Science A*. 2013. V. 55. № 12. P. 699.
17. Pavlov G.M., Okatova O.V., Gubarev A.S., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 8. P. 2748.
18. Pavlov G.M., Kolbina G.F., Okatova O.V., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Dokl. Chem.* 2015. V. 463. № 1. P. 181.
19. Pavlov G.M., Dommes O.A., Okatova O.V., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Phys. Chem. Chem. Phys. RSC*. 2018. V. 20. P. 9975.
20. Okatova O.V., Gavrilova I.I., Ulianova N.N., Panarin E.F., Pavlov G.M. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. № 8. P. 1239.
21. Панарин Е.Ф., Гаврилова И.И. // *Высокомолек. соед. Б*. 1977. Т. 19. С. 251.
22. Schuck P. // *Biophys. J.* 2000. V. 78. P. 1606.
23. Tsvetkov V.N. *Rigid-Chain Polymers: Hydrodynamic and Optical Properties in Solution*. New York: Plenum Press, 1989.
24. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
25. Pavlov G.M., Perevyazko I., Okatova O.V., Schubert U.S. // *Methods*. 2011. V. 54. P. 124.
26. Pavlov G.M. // *Analytical Ultracentrifugation: Instrumentation, Software, and Applications* / Eds. by S. Uchiyama, F. Arisaka, W.F. Stafford, T. Laue. Tokyo: Springer, 2016. P. 269.
27. Dommes O.A., Okatova O.V., Kostina A.A., Gavrilova I.I., Panarrin E.F., Pavlov G.M. // *Polymer Science C*. 2017. V. 59. № 1. P. 125.
28. Staudinger H. // *Nobel Lecture (1953): Macromolecular Chemistry, in Nobel Lectures, Chemistry 1942–1962*. Amsterdam: Elsevier, 1964. P. 397.
29. Kraemer E.O. // *Ind. Eng. Chem.* 1938. V. 30. № 10. P. 1200.
30. Malkin A.Ya. // *Rheol. Acta*. 1973. V. 12. P. 486.
31. Vinogradov G.V., Malkin A.Y. *Rheology of Polymers: Viscoelasticity and Flow of Polymers*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1980.
32. Будтов В.П. *Физическая химия полимеров*. СПб.: Химия, 1992.
33. Cotton J.P., Decker D., Benoit H., Farnoux B., Higgins J., Jannink G., Ober R., Picot C., des Cloizeaux J. // *Macromolecules*. 1974. V. 7. № 6. P. 863.
34. Kirste R.G., Kruse W.A., Schelten J. // *Makromol. Chem.* 1973. V. 162. P. 299.
35. Ballard D.G.H., Wignall G.D., Schelten J. // *Eur. Polym. J.* 1973. V. 9. P. 965.
36. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. // *Macromolecules*. 1974. V. 7. № 6. P. 959.
37. Freed K.F., Edwards S.F., Warner M. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 5132.
38. Бирштейн Т.М., Скворцов А.М., Сарибан А.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1977. № 2. Т. 19. С. 74.
39. Birshtein T.M., Skvortsov A.M., Sariban A.A. // *Polymer*. 1983. V. 24. P. 1145.
40. Баранов В.Г., Агранова С.А., Бресткин Ю.В. // *Высокомолек. соед. Б*. 1987. № 3. С. 206.
41. Pavlov G.M., Gubarev A.S., Zaitseva I.I., Sibileva M.A. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. № 9. P. 1407.