

УДК 541(64+13):532.7

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЛЕЙ НА НАБУХАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ И АМФИФИЛЬНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПАРНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2022 г. В. Н. Кижняев^{а,*}, Е. В. Акамова^а, Ф. А. Покатилов^а, О. А. Эдельштейн^а

^аИркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Россия

*e-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Продемонстрировано влияние низкомолекулярных солей (Na_2SO_4 , KCl , NaF и NaSCN) на набухание в водных средах полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей сетчатых парных полимеров поли-N-винилпирролидона с поли-5-винилтетразолом, полистиролом и полиметилметакрилатом. Показано, что амплитуда и характер коллапса гидрогелей определяется природой соли и составляющих парный полимер макромолекул.

DOI: 10.31857/S2308112022200020

Поли-N-винилпирролидон (ПВП) благодаря набору таких свойств, как водо- и биосовместимость, отсутствие токсичности, комплексообразующая способность по отношению к ионам металлов и различным органическим веществам, включая лекарственные субстанции [1], является одним из наиболее востребованных синтетических полимерных соединений медико-биологического назначения. Наиболее перспективные и универсальные материалы на основе ПВП для использования в медицинских целях — гидрогели, сочетающие наряду с перечисленными выше определенные механические и эластические свойства. Это обуславливает их использование в качестве носителей иммобилизованных лекарственных субстанций, среды для выращивания биологических тканей, и биоматериалов [2–10].

Особым направлением при разработке материалов биомедицинского применения является создание так называемых “умных” полимерных систем (включая гидрогелевые), способных направленно и обратимо изменять свои свойства под воздействием внешних факторов (состава, ионной силы, pH и температуры окружающей среды) [11–17]. Конкретный тип чувствительности задается структурой макромолекулярных цепей, формирующих пространственную сетку гидрогелевых систем. Например, введение ионогенных фрагментов обеспечивает проявление гидрогелями полиэлектролитных свойств, что выражается в существенной зависимости их степени набухания от pH и ионной силы водной сре-

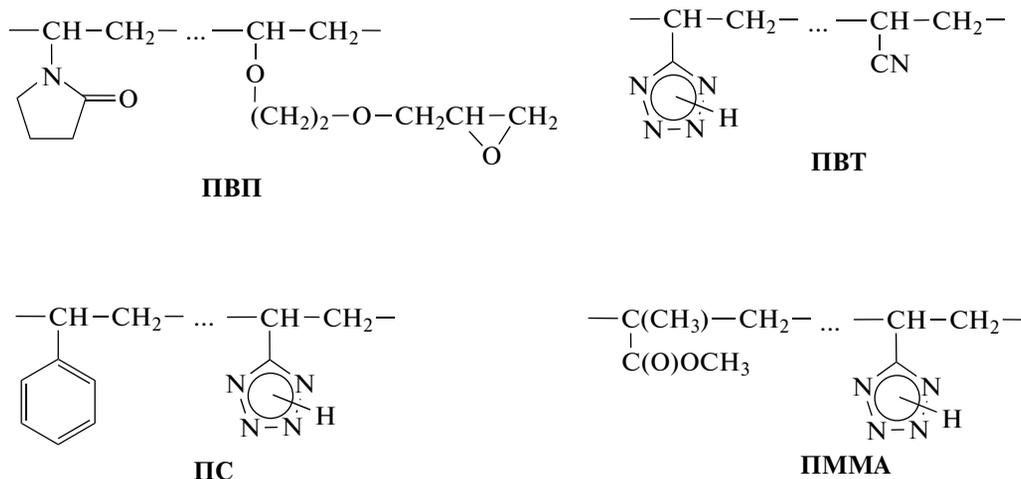
ды. Подбором гидрофильно-гидрофобного баланса полимерной цепи посредством введения гидрофобных структурных фрагментов в макромолекулы водосовместимых полимеров получают термочувствительные гидрогелевые системы. В случае полимерных сеток на основе ПВП существуют различные варианты придания им полиэлектролитных или амфифильных свойств, например синтез блок-сополимерных сеток (“co-networks”), содержащих между узлами сшивки цепочечные фрагменты различных по средству к воде макромолекул [18] или прививочная полимеризация N-винилпирролидона на готовый гомополимер [19]. Наиболее популярный подход к получению полиэлектролитных или амфифильных сеток — сшивание макромолекул ПВП с макромолекулами гомополимеров ионогенной или гидрофобной природы посредством инициаторов радикальных процессов [20], ультразвуковым воздействием [21], а также действием УФ- или радиационного облучения [22–29]. Частным случаем сшивания полимерных цепей двух различных линейных гомополимеров служат процессы реакционного смешения, приводящие к образованию так называемых парных полимеров [30]. Формирование пространственной сетки происходит в результате взаимодействия обладающих химическим средством “якорных” функциональных групп, расположенных случайным образом в структуре разнородных макромолекул, что приводит к их ковалентному связыванию. Подобным образом на основе ПВП, модифицированного введением

в структуру небольшого количества “якорных” оксиановых циклов, получены сетчатые парные полимеры с ионогенным поли-5-винилтетразолом (ПВТ), гидрофобными ПС и ПММА, макромолекулы которых содержат небольшое количество “якорных” N–H незамещенных тетразольных циклов [31]. В водной среде указанные парные полимеры ограниченно набухают с образованием полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей, проявляющих рН- и термочувствительность. Можно ожидать, что на состояние подобного типа гидрогелевых систем существенное влияние будет оказывать и присутствие в водной среде низкомолекулярных солей. Тем более, водные системы линейных ПВТ и ПВП в присутствии солей претерпевают критические изменения. Так, водные растворы ПВП, существующие однофазными в диапазоне температур 0–100°C, при добавлении ряда низкомолекулярных солей приобретают критические температуры фазового разделения (НКТР) [32, 33], а не растворимый в воде ПВТ становится растворимым в водно-солевых средах [34].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния различных низкомолекулярных солей на поведение в водно-солевых средах гидрогелей сетчатых парных полимеров ПВП ионогенной и амфифильной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гидрогели парных полимеров ПВП с ПВТ, ПС и ПММА, которые синтезировали в соответствии с методикой [31] реакционным смешением указанных полимеров, модифицированных посредством введения в их макромолекулы небольших количеств “якорных” функциональных групп. В качестве полимерных реагентов для реакционного смешения были выбраны образцы ПВП, содержащего 0.09 мол. долей мономерных звеньев 2-(винилоксиэтокси)метилоксирана, ПВТ, представляющего собой сополимер 5-винилтетразола с акрилонитрилом эквимольного состава, ПС и ПММА, содержащие в своей структуре 0.06 и 0.05 мол. долей звеньев 5-винилтетразола соответственно:



Ковалентное связывание разнородных макромолекул и формирование сетчатой структуры парных полимеров ПВП с ПВТ, ПС и ПММА является результатом реакции между “якорными” оксиановыми и тетразольными циклами. Синтез парных полимеров осуществляли ампульным методом в среде ДМФА при разном соотношении, но одинаковой суммарной концентрации полимерных реагентов 10 г/дл, при температуре 80°C. Реакция между полимерами сопровождалась гелеобразованием системы. Для завершения процесса формирования парного полимера реакционную массу после момента потери текучести системой выдерживали еще в течение недели при указанной температуре. Остаточное количество непрореагировавших исходных полимерных реагентов из полученных гелей удаляли вымыванием

ДМФА. С целью получения гидрогелей парных полимеров набухшие в ДМФА гели выдерживали в течение трех недель под периодически заменяемой дистиллированной водой до равновесного набухания. В случае парного полимера ПВП с ПВТ подобным образом получали гидрогели, содержащие неионизованные тетразольные фрагменты. С целью перевода кислотных N–H незамещенных тетразольных циклов в солевую форму образцы гидрогелей погружали в 0.1 М водный раствор NaOH до равновесного набухания, после чего ионизованный гидрогель выдерживали в течение недели под периодически заменяемой дистиллированной водой до нейтральной рН реакции промывных вод.

Низкомолекулярные соли Na_2SO_4 , KCl , NaF , NaSCN квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки. Для изучения влияния низкомолекулярных солей на поведение гидрогелей парных полимеров в водно-солевых средах навеску набухшего в дистиллированной воде гидрогеля помещали в раствор соли известной концентрации и выдерживали при заданной температуре до равновесного набухания. Сорбционную способность полимерных образцов по отношению к водным средам характеризовали коэффициентом набухания $K_{\text{наб}}$, который определяли гравиметрическим методом и вычисляли по формуле

$$K_{\text{наб}} = (m_{\text{г}} - m_{\text{п}})/m_{\text{п}},$$

где $m_{\text{г}}$ и $m_{\text{п}}$ — масса равновесно набухшего гидрогеля и сухого полимера соответственно. Гравиметрические измерения выполняли на весах “Ohaus Pioneer” (точность ± 0.1 мг). Требуемую температуру при исследовании процессов набухания поддерживали воздушным термостатом (точность термостатирования $\pm 0.5^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакционным смешением неионогенного, водорастворимого ПВП с ионизирующимся полимером ПВТ и гидрофобными полимерами ПС и ПММА были получены сетчатые парные полимеры, склонные к ограниченному набуханию в воде с образованием гидрогелей. Степень набухания подобных гидрогелей определяется как соотношением, так и природой второго компонента парного полимера. Сорбционная способность по отношению к воде парных полимеров ПВП с ПВТ в неионизованном и ионизованном состоянии снижается по мере увеличения в структуре доли неионогенных макромолекул ПВП (рис. 1, кривые 1, 2). Ионизация макромолекулярных цепей ПВТ посредством перевода тетраэдрических фрагментов в форму натриевой соли способствует двукратному возрастанию водопоглощения гидрогелями. В случае парных полимеров ПВП с гидрофобными ПС и ПММА, наоборот, повышение содержания макромолекул ПВП сопровождается увеличением степеней набухания гидрогелей (рис. 1, кривые 3, 4). Полиэлектrolитный характер гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ проявляется и в возрастании значений степеней набухания с повышением температуры (рис. 2, кривые 1, 2). При этом с увеличением доли макромолекул ионогенного компонента (ПВТ) в структуре парного полимера амплитуда изменения набухания с температурой более существенна. Амфифильная природа гидрогелей парных полимеров ПВП с ПС и ПММА обуславливает обратную температурную зависимость (рис. 2, кривые 3, 4). Водопоглощение гидрогелей с по-

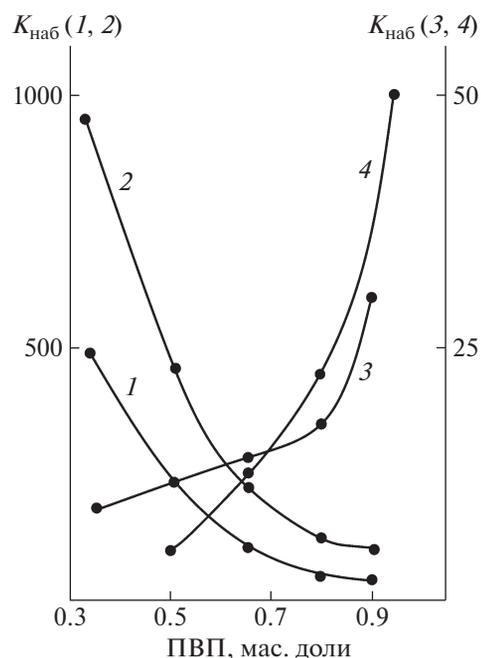


Рис. 1. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ в неионизованной (1) и ионизованной форме (2), ПВП–ПС (3) и ПВП–ПММА (4) в воде при 25°C в зависимости от массовой доли ПВП в парном полимере.

вышением температуры уменьшается вследствие усиления гидрофобных взаимодействий между структурными фрагментами полимерных цепей.

Отличия в природе компонентов полученных парных полимеров на основе ПВП сказываются и в реакции их гидрогелей на введение в водную среду различных низкомолекулярных солей. В случае полиэлектролитных гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ присутствие Na_2SO_4 в воде в уже незначительной концентрации (0.005 моль/л) вызывает резкий коллапс геля (рис. 3). Амплитуда изменения степени набухания в водно-солевом растворе возрастает с увеличением доли макромолекул ионогенного ПВТ в структуре парного полимера (кривые 1, 3), а также при ионизации макромолекул ПВТ (кривые 2, 4). В диапазоне концентраций водного раствора Na_2SO_4 , равном 0.01–0.05 моль/л, водопоглощение практически не меняется. Подобная реакция на изменение концентрации низкомолекулярного электролита типична для полиэлектролитных гидрогелей [13]; низкое содержание соли обуславливает выраженный коллапс гелей, при достижении определенного содержания соли в водном растворе степень набухания достигает своего минимума и при дальнейшем увеличении концентрации соли практически не изменяется. Аналогичное поведение гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ наблюдается и в присутствии в водном растворе других

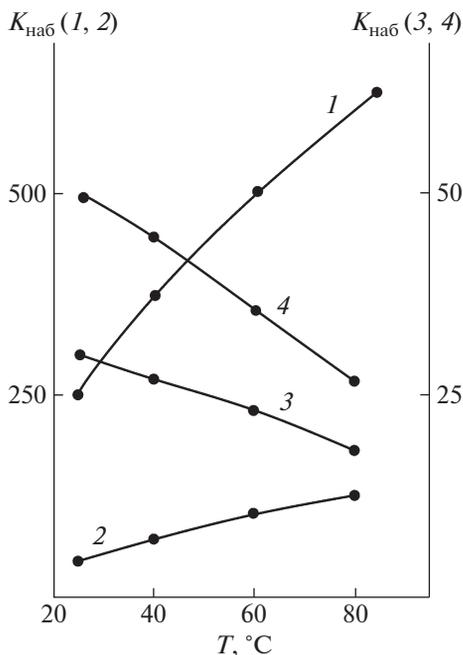


Рис. 2. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ состава 1 : 1 (1) и 9 : 1 (2), ПВП–ПС (3) и ПВП–ПММА (4) состава 9 : 1 в воде в зависимости от температуры среды.

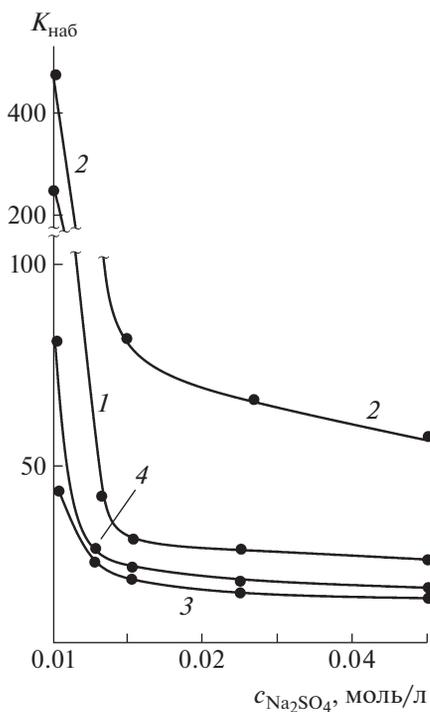


Рис. 3. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ состава 1 : 1 (1, 2) и 9 : 1 (3, 4) при 25 °С в водных растворах Na_2SO_4 в зависимости от концентрации соли в воде. Неионизованная (1, 3) и ионизованная (2, 4) форма парного полимера.

солей – KCl , NaF и NaSCN ; отличие только в интенсивности эффекта уменьшения степени набухания гелей. Так, наиболее резкий коллапс полиэлектролитных гидрогелей вызывает добавление Na_2SO_4 , в меньшей степени KCl и наименьший NaF (рис. 4). Однако влияние всех указанных солей на набухание гидрогелей усиливается с увеличением доли макромолекул ионогенного ПВТ в структуре парного полимера. В этом плане несколько неожиданным представляется влияние NaSCN на количественные стороны набухания гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ. При преобладающем содержании в парном полимере макромолекулярных цепей ионогенного ПВТ эффект, создаваемый роданидом, соизмерим с действием на гидрогели добавок KCl (рис. 4). Влияние на набухание гидрогелей парного полимера с наибольшим содержанием в структуре макромолекул ПВП сопоставимо с действием NaF . Однако эффект коллапсирования гидрогелей в присутствии Na_2SO_4 , KCl и NaF вполне предсказуем, поскольку указанные соли оказывают дестабилизирующее действие на водные растворы ПВП и полиэлектролитов, уменьшая термодинамическую совместимость между водой и растворенным полимером. В водных растворах ПВП добавление

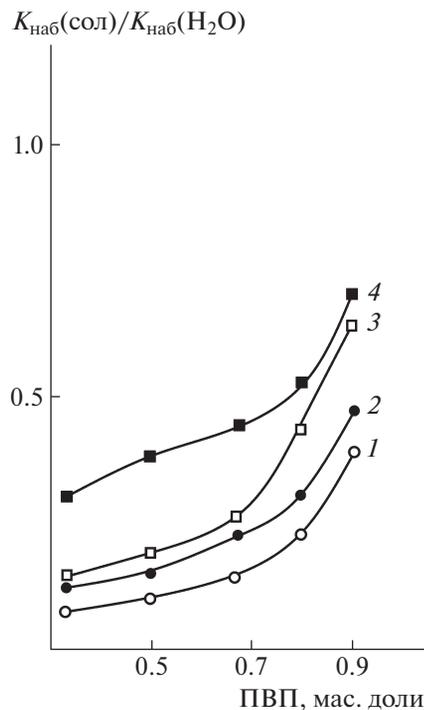


Рис. 4. Отношение степеней набухания в водно-солевом растворе и чистой воде $K_{\text{наб}}(\text{сол.})/K_{\text{наб}}(\text{вода})$ гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ при 25 °С в зависимости от массовой доли ПВП в парном полимере. Концентрация соли в водно-солевом растворе 0.01 моль/л. 1 – NaF , 2 – NaSCN , 3 – KCl , 4 – Na_2SO_4 .

подобных солей приводит даже к появлению критической температуры фазового разделения (НКТР) [32, 33]. В случае водонаполненных сетчатых структур это проявляется в виде коллапса гидрогелей. Как для гидрогелевых систем, так и для полимерных растворов сильнее всего влияет Na_2SO_4 , который среди изученных солей имеет наиболее выраженный высаливающий эффект по отношению к растворенному полимеру. Присутствие NaF , обладающего наименьшим дестабилизирующим действием на водно-полимерные системы, сопровождается менее существенными изменениями параметров системы. Роданид натрия (NaSCN) относится к другому типу солей, которые оказывают на водные растворы ПВП и ПВТ обратное действие улучшения совместимости растворителя и растворенного вещества (т.е. “всаливающий эффект”). Так, не растворимый в воде в неионизованном состоянии ПВТ растворим в водных растворах NaSCN [34]. В связи с этим от роданида можно было ожидать противоположного с Na_2SO_4 , KCl и NaF действия на гидрогели парного полимера ПВП–ПВТ. Вероятно, при изученных (относительно невысоких) концентрациях вводимых солей в поведении гидрогелей превалирует их полиэлектролитная природа, обуславливающая коллапс гелей в присутствии низкомолекулярных электролитов [13]. Амфифильные гидрогели парных полимеров ПВП с ПС и ПММА с преобладанием в структуре макромолекулярных цепей ПВП также реагируют на присутствие низкомолекулярных электролитов, но при гораздо больших концентрациях солей и с меньшей амплитудой снижения степени набухания, нежели полиэлектролитные гидрогели. И их поведение в водно-солевых средах в большей степени коррелирует с влиянием солей на водные растворы гомополимера ПВП [32]. Наиболее сильно коллапс гидрогелей проявляется в водных растворах Na_2SO_4 , причем степень набухания монотонно понижается по мере увеличения концентрации соли (рис. 5, кривые 1, 4). В меньшей степени коллапс гидрогелей выражен в водных растворах KCl и, начиная с концентрации соли в водном растворе 0.25 моль/л перестает изменяться (рис. 5, кривые 2, 5). Зависимость степени набухания гидрогелей в водном растворе NaSCN в изученном диапазоне концентраций соли носит экстремальный вид с минимумом водопоглощения при 0.25 моль/л. При концентрации солевого раствора 1 моль/л значения степени набухания гидрогелей вновь достигают величин, соответствующих набуханию в бессолевой среде (рис. 5, кривые 3, 6). Таким образом, при определенной концентрации NaSCN , начинает проявляться “всаливающий эффект” низкомолекулярной соли по отношению к парным полимерам, что способствует возрастанию водопоглощения гидрогелями.

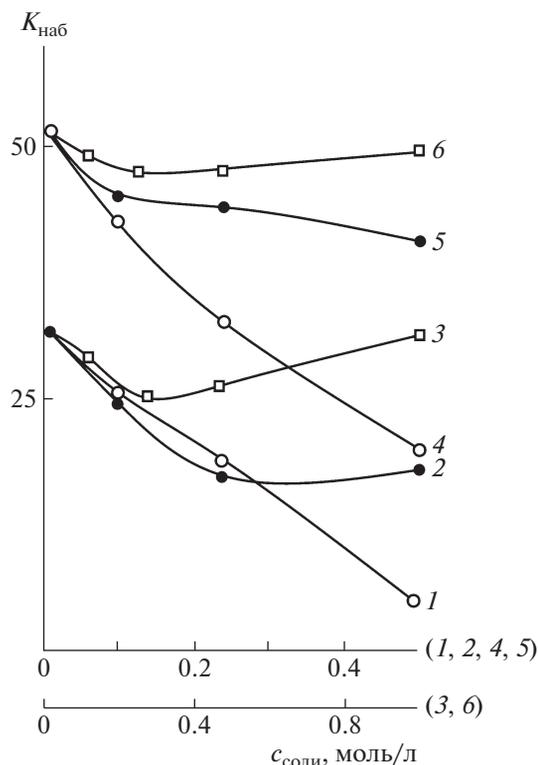


Рис. 5. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПС (1–3) и ПВП–ПММА состава 9:1 (4–6) при 25°С в водно-солевых растворах в зависимости от концентрации соли. 1, 4 – Na_2SO_4 ; 2, 5 – KCl ; 3, 6 – NaSCN .

Отличия в природе полученных на основе ПВП парных полимеров и присутствующих в водной среде низкомолекулярных солей сказываются и на поведении гидрогелей в водно-солевых средах при варьировании температуры. Так, для полиэлектролитных гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ состава 1:1 в водных растворах Na_2SO_4 , KCl и NaF , как и в отсутствие низкомолекулярной соли, характерно возрастание степени набухания с повышением температуры среды (рис. 6, кривые 1–3). Если в водном растворе присутствует NaSCN , то температура не влияет на водопоглощение указанного гидрогеля (рис. 6, кривая 4). В случае гидрогеля парного полимера ПВП–ПВТ с преобладанием в структуре макромолекулярных цепей неионогенного ПВП незначительная температурная зависимость водопоглощения наблюдается для всех изученных солей (рис. 6, кривые 5–8). Вероятно, в отличие от бессолевой среды в водно-солевых растворах для данного гидрогеля в большей степени проявляется влияние гидрофобных взаимодействий фрагментов полимерных цепей, усиливающихся с повышением температуры и препятствующих набуханию геля.

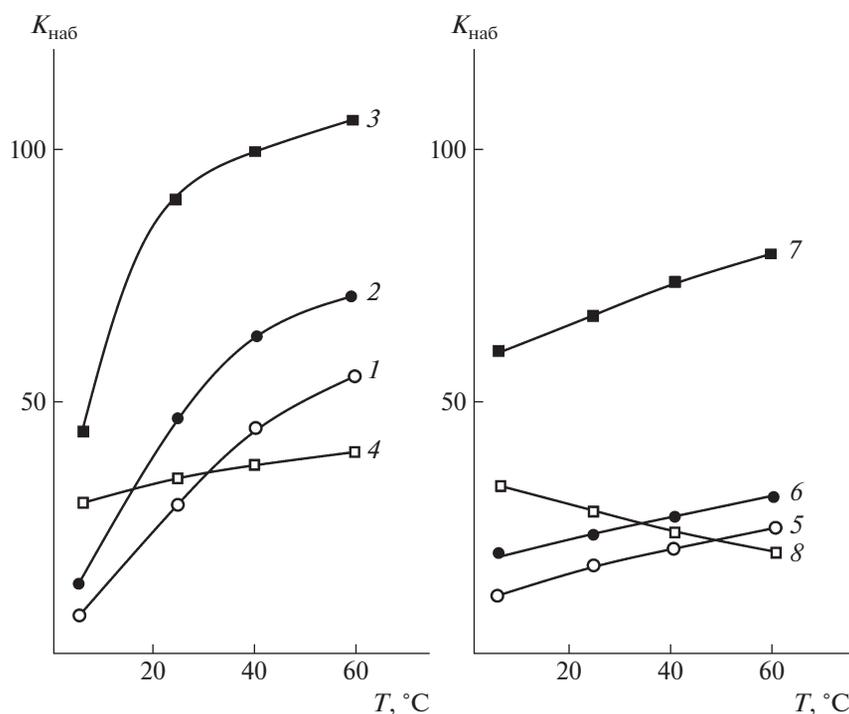


Рис. 6. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ПВТ состава 1 : 1 (1–4) и 9 : 1 (5–8) в водно-солевых растворах в зависимости от температуры среды. Концентрация соли в водно-солевом растворе 0.01 моль/л. 1, 5 – Na_2SO_4 ; 2, 6 – KCl ; 3, 7 – NaF ; 4, 8 – NaSCN .

Температурная зависимость водопоглощения амфифильными гидрогелями парных полимеров ПВП с ПС и ПММА в водно-солевых средах, как и в бессолевых, характеризуется уменьшением значений степеней набухания с повышением температуры. Однако в водных растворах KCl и NaSCN амплитуда изменения водопоглощения меньше, чем в отсутствие соли (рис. 7, кривые 7–14).

В водных растворах Na_2SO_4 , начиная с концентрации соли 0.25 моль/л, для обоих типов гидрогелей проявляется скачкообразное уменьшение степеней набухания в диапазоне температур 35–40°C (рис. 7, кривые 1–6). С повышением концентрации соли резкий коллапс гидрогелей становится более выраженным, причем для парного полимера ПВП–ПММА в большей степени. В бессолевой среде подобного эффекта не наблюдали. Вероятно, присутствие в водном растворе сульфата натрия способствует не только усилению, но и проявлению кооперативности гидрофобных взаимодействий структурных фрагментов полимерной сетки при определенной температуре, что и приводит к резкому коллапсу гидрогеля.

Таким образом, в работе изучено влияние низкомолекулярных солей (Na_2SO_4 , KCl , NaF и NaSCN) на количественные характеристики набухания гидрогелей парных полимеров ПВП

полиэлектролитной и амфифильной природы. Продемонстрировано, что для обоих типов гидрогелей наиболее выраженный эффект коллапсирования вызывает присутствие в водной среде Na_2SO_4 , что находится в согласии с результатами влияния указанных солей на водные растворы линейного ПВП [32]. Более того, в присутствии Na_2SO_4 для амфифильных гидрогелей парных полимеров ПВП с ПММА и ПС отмечен резкий коллапс в узком диапазоне температур. Подобный эффект резкого изменения характеристик полимера (в данном случае степени набухания) при незначительном изменении внешних условий является характерной чертой так называемых “умных” полимерных систем [11]. Несколько необычным представляется влияние NaSCN , вызывающее коллапс полиэлектролитных гидрогелей парного полимера ПВП–ПВТ, несмотря на то, что данная соль в водном растворе оказывает “всаливающее” действие на исходные гомополимеры (ПВП и ПВТ) и даже на полиакрилонитрил, мономерные звенья которого присутствуют в образце тетразолсодержащего полимера. Вероятно, это связано с особенностями диффузии ионов указанной соли в полимерную матрицу и различной концентрацией соли внутри и снаружи набухшего гидрогеля.

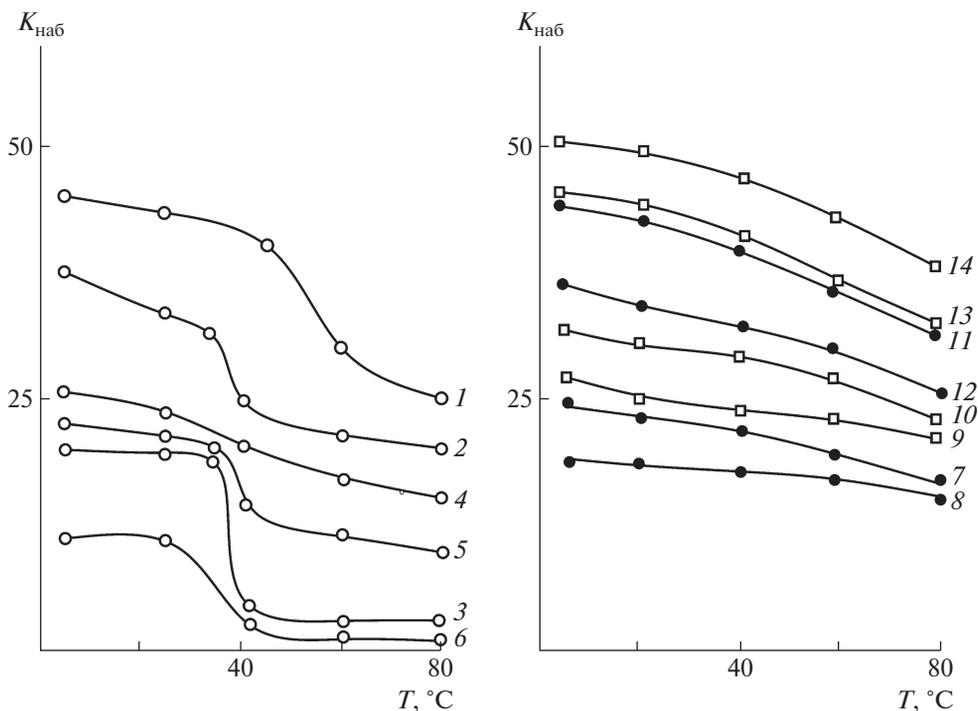


Рис. 7. Степень набухания гидрогелей парных полимеров ПВП–ММА (1–3, 11–14) и ПВП–ПС состава 9 : 1 (4–6, 7–10) в водно-солевых растворах в зависимости от температуры среды. Концентрация растворов солей 0.1 (1, 4, 7, 11), 0.25 (2, 5, 9, 13), 0.5 (3, 6, 8, 12) и 1.0 моль/л (10, 14). 1–6 – Na_2SO_4 ; 7, 8, 11, 12 – KCl ; 9, 10, 13, 14 – NaSCN .

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 075-03-2020-176/3; код проекта в Парусе 8: FZZE-2020-0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kirsh Y.E. Water Soluble Poly-N-vinylamides. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- Risbud M., Hardikar A., Ramesh Bhonde R. // Cell Transplant. 2000. V. 9. P. 25.
- Doria-Serrano M.C., Riva-Palacio G., Ruiz-Trevin F., Hernandez-Esparza A.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 3163.
- Wei Q., Luo Y., Ga L., Wang Q., Wang D. // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 8. P. 707.
- Young-Chang Nho, Youn-Mook Lim, Hui-Jeong Gwon, Eun-Kyung Choi // Korean J. Chem. Eng. 2009. V. 26. № 6. P. 1675.
- Offenbrite R.M., Park K., Okano T. Biomedical Applications of Hydrogels Handbook. New York: Springer, 2010.
- Ozay H., Kubilay S., Aktas N., Sahiner N. // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2011. V. 60. № 2. P. 163.
- Ahmad B., Abbas S., Iqbal Z., Bashir Sh., Ali J. // Middle-East J. Sci. Res. 2013. V. 14. № 2. P. 273.
- Husain M.S.B., Gupta A., Alashwal B.Y., Sharma S. // Energ. Sources. A. 2018. V. 40. № 20. P. 2388.
- Oliver-Urrutia C., Ibañez R.R., Flores-Merino M.V., Vojtova L., Salplachta J., Čelko L., Kaiser J., Montufar E.B. // Materials. 2021. V. 14. № 1. P. 227.
- Philippova O.E. // Polymer Science C. 2000. V. 42. № 2. P. 208.
- Aseyev V.O., Tenhu H., Winnik F. M. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 1.
- Kramarenko E.Yu., Philippova O.E., Khokhlov A.R. // Polymer Science C. 2006. V. 48. № 1. P. 1.
- Chaterji S., Kwon I.K., Park K. // Prog. Polym. Sci. 2007. T. 32. C. 1083.
- Galaev I., Mattiasson B. Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine. New York: CRC Press, 2007.
- Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine, Second Edition / Ed. by I. Galaev, B.O. Mattiasson. London; New York: CPC Press, 2008. P. 81.
- Philippova O.E., Khokhlov A.R. // Polymer Science: A Comprehensive Reference/ Ed. by K. Matyjaszewski, M. Möller. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 1. P. 339.
- Erdodi G., Kennedy J.P. // Progr. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 1. P. 1.
- Skorokhoda M., Melnyk Yu., Semenyuk N., Ortynska N., Suberlyak O. // Chem. Chem. Technol. 2017. V. 11. № 2. P. 171.
- Lakouraj M.M., Tajbakhsh M., Mokhtary M. // Iranian Polym. J. 2005. V. 14. № 12. P. 1022.

21. *Bonelli N., Poggi G., Chelazzi D., Giorgi R., Baglioni P.* // J. Coll. Int. Sci. 2019. V. 536. P. 339.
22. *Lope'rgolo L.C., Luga A.B., Catalani L.H.* // Polymer. 2003. V. 44. P. 6217.
23. *Kadłubowski S., Henke A., Ulański P., Rosiak J.M., Bromberg L., Hatton T.A.* // Polymer. 2007. V. 48. P. 4974.
24. *Dergunov S.A., Mun G.A.* // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. № 1. P. 65.
25. *Abd El-Mohdy H.L., Ghanem S.* // J. Polym. Res. 2009. V. 16. P. 1.
26. *Kadłubowski S., Henke A., Ulański P., Rosiak J. M.* // Radiat. Phys. Chem. 2010. V. 79. № 3. P. 261.
27. *Hill D.J.T., Whittaker A.K., Zainuddin* // Radiat. Phys. Chem. 2011. V. 80. № 2. P. 213.
28. *Dafader N.C., Tahmina Akter, Haque M.E., Swapna S.P., Sadia Islam, Huq D.* // African J. Biotechnol. 2012. V. 11. № 66. P. 13049.
29. *Abd El-Wahab H., Ghobashy I.M.M., Nady N., Naser A.M., Abdelhai F., El-Damhougy B.Kh.* // Azhar Bull. Sci. 2018. V. 29. № 2. P. 1.
30. *Askadskii A.A.* // Russ. Chem. Rev. 1999. V. 68. № 4. P. 317.
31. *Kizhnyaev V.N., Pokatilov F.A., Akamova E.V.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 5. P. 483.
32. *Nakhmanovich B.I., Pakuro N.I., Akhmet'eva E.I., Litvinenko G.I., Arest-Yakubovich A.A.* // Polymer Science B. 2007. V. 49. № 5–6. P. 136.
33. *Pakuro N.I., Nakhmanovich B.I., Pergushov D.V., Chibirova F.Kh.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 1. P. 6.
34. *Kizhnyaev V.N., Pokatilov F.A., Vereshchagin L.I.* // Polymer Science C. 2008. V. 50. № 1. P. 1.