

УДК 541.64:532.5

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ПРИ ВЫСОКИХ ЗНАЧЕНИЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОРФОЛОГИЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО ПОЛИ-2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИ-2-ЭТИЛ-5,6-ДИГИДРООКСАЗИНА

© 2022 г. А. В. Смирнова^{a,*}, А. В. Теньковцев^a, А. П. Филиппов^a

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

*e-mail: av.smirnova536@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водные растворы линейного поли-2-этил-5,6-дигидрооксазина и звездообразного восьмилучевого поли-2-изопропил-2-оксазолина. Проанализировано влияние длительности отжига при значениях температуры выше температуры фазового разделения на поведение растворов. Показано, что в изученном интервале времени отжига характеристики растворов линейного полимера не меняются. Температура помутнения растворов звездообразного полимера также не зависит от длительности отжига. Вместе с тем, на микрокопическом уровне наблюдаются существенные изменения, происходит необратимая агрегация за счет взаимодействия гидрофобных фрагментов поли-2-изопропил-2-оксазолиновых лучей, образующихся при отжиге при высокой температуре.

DOI: 10.31857/S2308114722700078

ВВЕДЕНИЕ

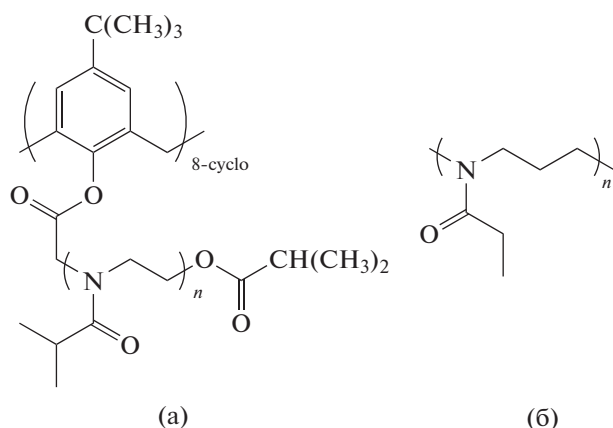
Ключевая особенность “умных” (стимул-чувствительных) полимеров – нелинейный отклик на внешний сигнал [1, 2], что определяет широкий спектр областей их практического использования. Они нашли применение в энергетике, военной технике, нефтедобыче, атомной промышленности и т.д. Особое место среди термочувствительных полимеров занимают так называемые псевдо-полипептоиды – поли-2-алкил-2-оксазолины (ПАОЗЛ) и поли-2-алкил-5,6-дигидрооксазины (ПАОЗН), которые, благодаря биосовместимости и стабильности в биологических средах, имеют хорошие перспективы показать себя в медицине, например для создания систем доставки биологически активных веществ к пораженным органам и тканям. К настоящему времени получено и исследовано большое число полимеров этого типа [3–14]. В частности, дополнительная метиленовая группа в основной цепи делает ПАОЗН более гидрофобным по сравнению с ПАОЗЛ с тем же боковым алкильным радикалом, что приводит к понижению температуры помутнения водных растворов [15]. Отметим, что для ПАОЗН обнаружено увеличение связывания нерастворимых в воде лекарственных веществ по сравнению с ПАОЗЛ [9, 12, 16].

Звездообразные полимеры имеют очень хорошие перспективы использования, например, для доставки лекарственных препаратов, для выборочной адгезии раковых клеток, в тканевой инженерии и клеточном захвате [17–21]. Данное обстоятельство активизировало исследования в области синтеза и установления свойств стимул-чувствительных полимеров сложной архитектуры [22, 23], в частности звездообразных псевдо-полипептоидов [24–30]. Для последних установлено влияние длины и числа лучей, строения и размера центра ветвления на характер процессов самоорганизации и агрегации в водных растворах.

В 2007 году Н. Schlaad с коллегами [31, 32] обнаружили необратимую кристаллизацию поли-2-изопропил-2-оксазолина (ПИПОЗЛ) при длительном отжиге при значениях температуры выше температуры помутнения T_{cp} . После длительного воздействия температуры выше нижней критической температуры растворения (например, в течение 24 ч при $T = 65^\circ\text{C}$) раствор не возвращался в исходное состояние, и в нем наблюдался осадок после охлаждения. Более подробно механизм кристаллизации ПИПОЗЛ проанализирован в работах групп F. Winnik, T. Li и S. Sun [33–35]. В частности, показано, что при нагревании раствора от 20°C до T_{cp} происходит постепен-

ная дегидратация амидных групп ПИПОЗЛ, а выше T_{cp} — осуществляются конформационные переходы в основной цепи полимера: в цепи реализуется *транс*-конфигурация, которая при дальнейшем прогревании стабилизируется и сохраняется при охлаждении раствора, что может приводить к росту кристаллов. При этом процесс кристаллизации ПИПОЗЛ в горячей воде можно условно разделить на две стадии. Сначала при прогревании раствора полимера выше НКТР в течение 360 мин наблюдается рост размера капель после разделения фаз. На второй стадии (от 360 до 1200 мин) размер капель перестает изменяться и начинается уплотнение жидкой фазы с последующим образованием твердой фазы. О кристаллизации поли-2-этил-2-оксазолина (ПЭОЗЛ) не сообщалось до 2012 г., когда Р.Т. Güner с коллегами [36] обнаружил, что ПЭОЗЛ ($M_w = 5 \times 10^5$) образует нерастворимые в воде агломераты при выдерживании раствора выше температуры фазового перехода (при 70°C) в течение 45 суток. Заметим, что в водных растворах ПИПОЗЛ образование видимых глазу агломератов происходит в течение суток. На сегодняшний день нам не известны работы, в которых исследовалась бы кристаллизация в растворах ПАОЗЛ сложной архитектуры. Также в литературе отсутствует информация об анализе влияния длительного отжига на характеристики водных растворов ПАОЗН.

Цель настоящей работы — проанализировать влияние времени высокотемпературного отжига на характеристики водных растворов звездообразного восьмилучевого поли-2-изопропил-2-оксазолина с каликс [8]ареновым ядром (К8А-ПИПОЗЛ) (а) и линейного поли-2-этил-5,6-дигидрооксазина (ПЭОЗН) (б):



Важно, что поли-2-изопропил-2-оксазолин и поли-2-этил-5,6-дигидрооксазин являются структурными изомерами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез восьмилучевого звездообразного К8А-ПИПОЗЛ был подробно изложен в работах [37,

38]. Молекулярную массу исследованного образца $M_w = 21 \times 10^3$ определяли методом статического рассеяния света, а гидродинамический радиус индивидуальных макромолекул $R_{h-D} = 3.3$ нм — методом динамического рассеяния света в разбавленных растворах в хлороформе. Синтез линейного ПЭОЗН и его молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики ($M_w = 11.8 \times 10^3$, $R_{h-D} = 3.0$ нм) были описаны в работе [39].

Поведение водных растворов исследовали методами светорассеяния и турбидиметрии на установке “Photocor Complex” (“Photocor Instruments Inc.”, Россия), источником света служил диодный лазер “Photocor-DL” с длиной волны $\lambda = 658.7$ нм. Калибровку прибора проводили по бензолу ($R_V = 2.32 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с использованием коррелятора “Photocor-PC2” с числом каналов 288 и обрабатывали с помощью программного обеспечения Dynal S. Оба образца изучали при фиксированной концентрации $c = 0.0060 \text{ г см}^{-1}$. Измерения выполняли как при постоянном нагревании со скоростью $0.1 \text{ град мин}^{-1}$, так и при фиксированной температуре, которую поддерживали с точностью 0.1°C . В режиме постепенного нагревания фиксировали зависимости интенсивности рассеянного света I (при угле рассеяния 90°) и оптического пропускания I^* от температуры T . При фиксированной температуре растворы прежде всего выдерживали до достижения такого состояния, когда значения I и I^* переставали изменяться во времени. В этих условиях помимо I и I^* определяли гидродинамические радиусы R_h рассеивающих объектов и вклад S_i каждого типа рассеивающих частиц в суммарную интенсивность светорассеяния (по площади под кривой распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическим радиусам присутствующих в растворах частиц). Измерения осуществляли в интервале углов рассеяния от 45° до 135° .

В качестве растворителя использовали деионизированную воду. Растворы обоих образцов фильтровали в предварительно обеспыленные кюветы через фильтры с гидрофильной ПТФЭ мембраной с диаметром пор 0.45 мкм (“Merck”, Германия). Отфильтрованные образцы прогревали в течении 30, 60, 120, 240, 480 и 900 мин при температуре 60°C в случае К8А-ПИПОЗЛ и 85°C в случае линейного ПЭОЗН, что значительно выше температуры фазового разделения для растворов исследованных образцов.

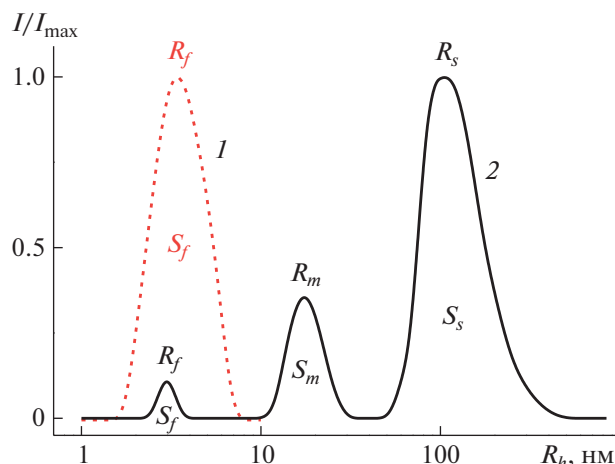


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света I/I_{max} от гидродинамического радиуса R_h рассеивающих объектов для исходного водного раствора линейного ПЭОЗН (1) и К8А-ПИПОЗЛ (2) при 21°C. I_{max} — максимальное значение интенсивности рассеянного света при данной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исходных растворов линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ

В исходном растворе звездообразного К8А-ПИПОЗЛ при 21°C методом динамического рассеяния света зафиксировано три типа частиц (рис. 1). Гидродинамический радиус меньших из них (быстрая мода) $R_f = 2.7$ нм близок к гидродинамическому радиусу R_{h-D} макромолекул К8А-ПИПОЗЛ в хлороформе, в котором ассоциативные явления отсутствуют. Можно предположить, что данные частицы — это изолированные макромолекулы полимера. Их можно рассматривать как унимолекулярные мицеллы, в которых гидрофобное каликс[*n*]ареновое ядро окружено гидрофильными поли-2-изопропил-2-оксазолиновыми лучами. За среднюю и медленную моды ответственны агрегаты с гидродинамическими радиусами $R_m = 17$ нм и $R_s = 107$ нм. Причина образования надмолекулярных структур — взаимодействия гидрофобных каликс[*n*]ареновых ядер. Вероятно, в данных взаимодействиях участвуют макромолекулы, число лучей в которых отличается от заданного и(или) их длина заметно меньше средней длины по ансамблю макромолекул. Однако число таких “дефектных” макромолекул должно быть невелико вследствие низкой полидисперсности образцов. Отметим, что для термочувствительных звездообразных полимеров существование в растворе более чем двух типов частиц уже наблюдалось ранее [39–43]. В цитируемых работах частицы со средним гидродинамическим радиусом называют мицеллопо-

добными агрегатами, а частицы с большим радиусом — большими “рыхлыми” агрегатами.

Относительную долю каждого типа частиц, присутствующих в растворах К8А-ПИПОЗЛ, можно оценить по их вкладам в суммарное светорассеяние S_i . В соответствии с общими представлениями вклад i -го набора частиц $I_i = S_i I$ в интегральную интенсивность светорассеяния I описывается соотношением

$$I_i \sim c_i R_i^x, \quad (1)$$

где c_i и R_i — массовая концентрация и радиус i -х частиц соответственно [44–46]. Показатель степени x зависит прежде всего от формы частиц, например для палочкообразных частиц $x = 1$, для клубкообразной конформации $x = 2$, а для твердых сфер $x = 3$. В случае звездообразного ПИПОЗЛ для расчетов можно воспользоваться моделью жесткой сферы для макромолекул и мицеллоподобных структур и моделью рыхлого клубка для больших агрегатов. Действительно, макромолекулы звездообразных коротколучевых ПАОЗЛ имеют в селективных растворителях форму, близкую к сферической [24, 29, 47], а результаты изучения мицеллоподобных агрегатов позволяют заключить, что они являются сферическими частицами [41, 42, 47]. Подобный подход неоднократно применялся при анализе поведения звездообразных ПАОЗЛ [25, 26, 29].

При температуре 21°C наибольший вклад в суммарное светорассеяние растворов К8А-ПИПОЗЛ вносят частицы, ответственные за медленную моду ($S_s = 85\%$), а наименьший — унимолекулярные мицеллы ($S_f = 2\%$). Следовательно, $S_s > S_m > S_f$ (S_m — вклад в светорассеяние частиц среднего размера). Проведенная с использованием указанных величин S_i и R_h оценка показывает, что в растворах исследованного звездообразного полимера преобладают макромолекулы. Их относительная доля составляет 91%, а относительные значения концентрации мицеллоподобных агрегатов и больших “рыхлых” агрегатов составляют 2.4 и 6.6% соответственно.

В исходном растворе линейного ПЭОЗН зафиксирован один тип частиц с гидродинамическим радиусом $R_f = 3.0$ (рис. 1), который близок к радиусу R_{h-D} макромолекул в органическом растворителе. Данные результаты позволяют предположить, что частицами, существующими в водных растворах линейного ПЭОЗН при низких значениях температуры, являются индивидуальные макромолекулы, т.е. в этих условиях растворы линейного ПЭОЗН являются молекулярно-дисперсными.

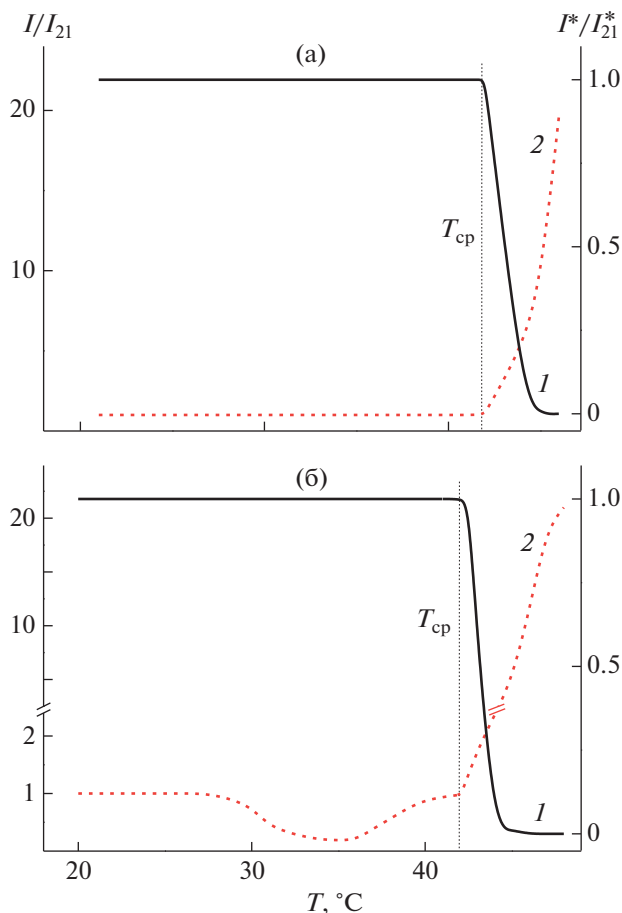


Рис. 2. Зависимости относительных величин оптического пропускания I^*/I_{21}^* (1) и интенсивности рассеянного света I/I_{21} (2) от температуры для исходных растворов линейного ПЭОЗН (а) и К8А-ПИПОЗЛ (б). I_{21} и I_{21}^* – интенсивность светорассеяния и оптическое пропускание при 21 °С.

Поведение растворов линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ при нагревании

Зависимости интенсивности оптического пропускания I^* от температуры T для изученных линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ имеют вид, типичный для термочувствительных полимеров (рис. 2). По началу спада оптического пропускания определена температура фазового разделения T_{cp} . Иная ситуация имеет место для температурных зависимостей интенсивности рассеянного света I . Для линейного ПЭОЗН величина I не изменяется до температуры $T_{cp} = 42$ °С, при которой начинается резкое увеличение I . В отличие от этого для звездообразного К8А-ПИПОЗЛ в области низких значений температуры интенсивность рассеянного света зависит от температуры. Сначала I медленно понижается, достигая минимального значения при 35 °С. При дальнейшем нагре-

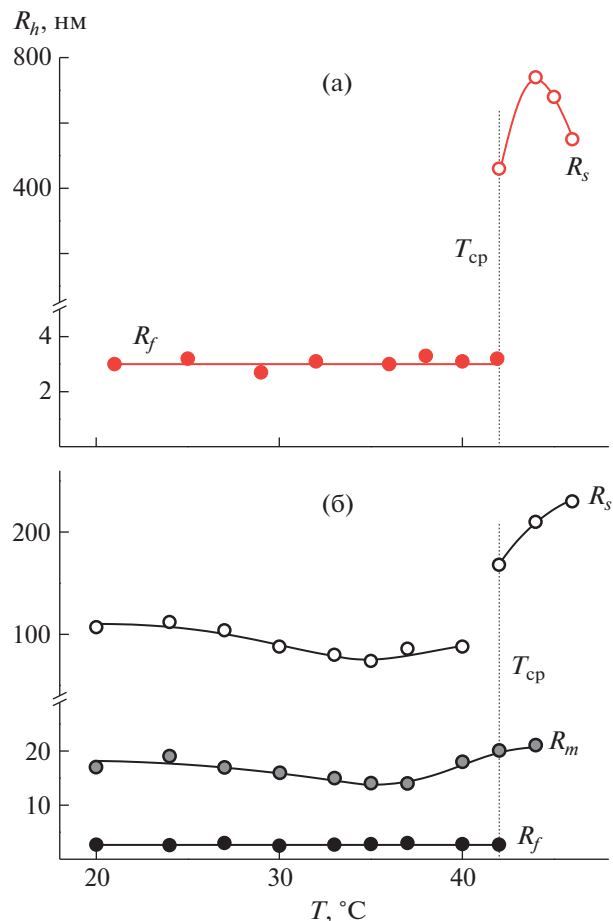


Рис. 3. Зависимости гидродинамических радиусов рассеивающих объектов от температуры для исходных растворов линейного ПЭОЗН (а) и К8А-ПИПОЗЛ (б).

вании раствора наблюдается рост интенсивности рассеянного света, который резко ускоряется при $T_{cp} = 42$ °С.

Зависимости I от T определяются изменением состава и размеров рассеивающих объектов с температурой (рис. 3). Водный раствор линейного ПЭОЗН остается молекулярно дисперсным при $T < T_{cp}$, причем гидродинамический радиус R_f не изменяется при нагревании. В окрестностях T_{cp} в растворах линейного ПЭОЗН появляются агрегаты, гидродинамический радиус R_s которых увеличивается с температурой и достигает 750 нм. Причиной образования агрегатов и роста их размеров можно назвать увеличение степени дегидратации мономерных звеньев линейного ПЭОЗН при повышении температуры.

Уменьшение интенсивности рассеянного света при нагревании растворов звездообразного К8А-ПИПОЗЛ обусловлено уменьшением размеров агрегатов. При температуре 35 °С, когда I минимальна, гидродинамический радиус мень-

ших агрегатов R_m равен 14 нм, а радиус больших агрегатов $R_s = 74$ нм, т.е. R_m и R_s уменьшаются на 20 и 30% по сравнению с их значениями при 21°C. Следовательно, при $T < 37^\circ\text{C}$ преобладающим процессом в водных растворах К8А-ПИПОЗЛ является компактизация макромолекул и агрегатов. При $T > 37^\circ\text{C}$ начинает доминировать агрегация, что проявляется в медленном увеличении гидродинамических радиусов R_m и R_s , и при 40°C $R_m = 18$ нм и $R_s = 88$ нм. Интенсивность процессов агрегации резко увеличивается при $T_{\text{ср}}$, и при 44°C размеры мицеллоподобных и больших агрегатов достигают 21 и 210 нм соответственно. (При $T \geq 46^\circ\text{C}$ частицы с радиусом R_m перестают фиксироваться методом динамического рассеяния.)

Принимая во внимание обнаруженное изменение радиусов R_m и R_s , можно предположить, что при нагревании растворов линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ, т.е. при ухудшении термодинамического сродства полимера к растворителю, радиус макромолекул R_f также уменьшается. Однако зафиксировать изменение R_f должны быть невелики, поскольку даже размеры агрегатов уменьшаются не более чем на 30%. Кроме того, экспериментальная погрешность определения малых (<4 нм) гидродинамических радиусов методом динамического рассеяния света может достигать 25%.

Таким образом, в растворах К8А-ПИПОЗЛ, как и в растворах ряда других звездообразных ПАОЗЛ [25, 29, 47–50], при нагревании конкурируют два процесса – агрегация и компактизация. Оба процесса вызваны увеличением степени дегидратации ПИПОЗЛ. При низких значениях температуры средняя степень дегидратации мономерных звеньев ПИПОЗЛ невелика, и самоорганизация происходит на уровне агрегатов (компактизация). При более высоких значениях температуры число дегидратированных звеньев становится достаточно большим для агрегации.

При значениях температуры $T > T_{\text{ср}}$ часто наблюдалось уменьшение радиуса больших агрегатов R_s (рис. 3). Оно может быть связано с тем, что в данном температурном интервале преобладающим процессом становится компактизация агрегатов. Однако следует учитывать, что в этих условиях растворы мутные, т.е. статическое рассеяние света является многократным, и, соответственно, количественная трактовка результатов не очень корректна.

Влияние отжига на характеристики растворов линейного ПЭОЗН и К8А-ПИПОЗЛ

Как для линейного ПЭОЗН, так и для К8А-ПИПОЗЛ прогревание водных растворов при вы-

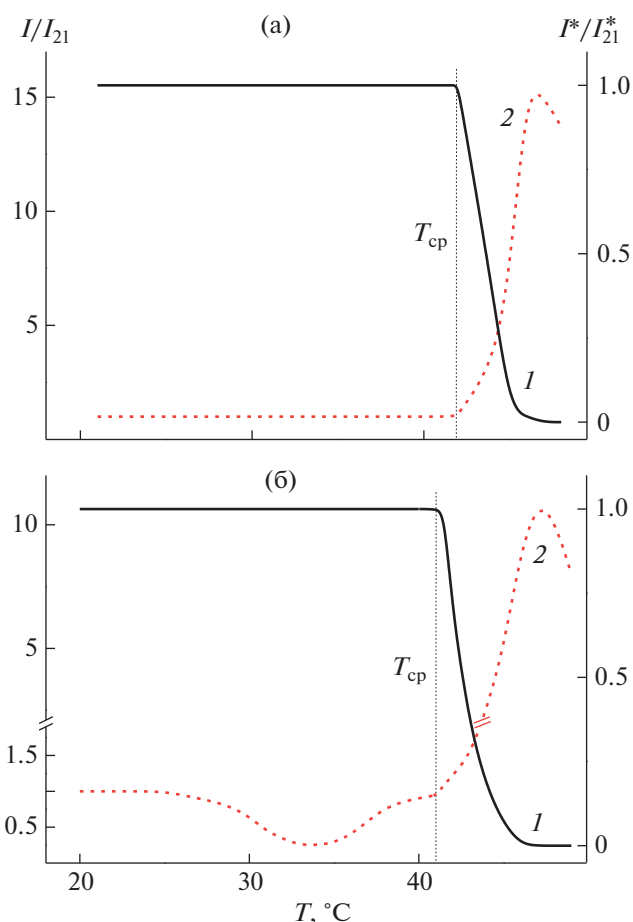


Рис. 4. Зависимости I^*/I_{21}^* (1) и I/I_{21} (2) от температуры для растворов линейного ПЭОЗН (а) и К8А-ПИПОЗЛ (б), прогретых при высокой температуре в течение 240 мин.

соких значениях температуры ($T > T_{\text{ср}}$) не отражается на характере зависимостей оптического пропускания и интенсивности рассеянного света от T (рис. 4). Точно также для обоих исследованных полимеров не обнаружено зависимости температуры помутнения $T_{\text{ср}}$ от времени отжига $t_{\text{отж}}$. Значения $T_{\text{ср}}$ для линейного ПЭОЗН лежат в интервале от 41 до 42°C (среднее значение $41.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$), а для звездообразного К8А-ПИПОЗЛ – от 41 до 42.5°C (среднее значение $42.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$). Однако на микроуровне поведение прогретых растворов линейного и звездообразного полимеров заметно различается.

Вне зависимости от $t_{\text{отж}}$ все прогретые растворы линейного ПЭОЗН являются молекулярно-дисперсными при $T < T_{\text{ср}}$. При низких значениях температуры гидродинамический радиус R_f не зависит от времени отжига. Выше температуры фазового разделения в растворах формируются надмолекулярные структуры, гидродинамические

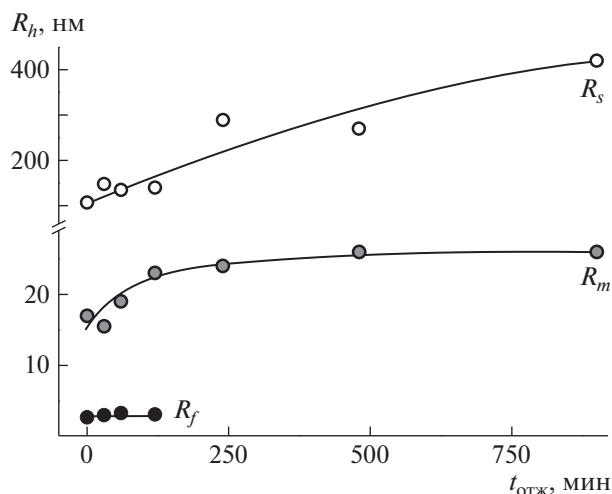


Рис. 5. Зависимость гидродинамического радиуса R_h рассеивающих объектов от времени отжига $t_{отж}$ для водных растворов К8А-ПИПОЗЛ при 21°C.

размеры которых при соответствующих значениях температуры в пределах погрешности совпадают с радиусами R_s непрогретого раствора. Таким образом, при всех значениях $t_{отж}$ температурные зависимости характеристик рассеивающих объектов в прогретых растворах линейного ПЭОЗН качественно, а часто и количественно подобны тем, что наблюдаются для исходных растворов.

Прогревание водных растворов звездообразного К8А-ПИПОЗЛ приводит к изменению как набора рассеивающих объектов, так и их размеров и относительной концентрации (рис. 5 и 6). С увеличением времени отжига $t_{отж}$ гидродинамические радиусы агрегатов обоих типов возрастают. Скорость изменения R_m и R_s различны. При $t_{отж} = 900$ мин размеры больших рыхлых агрегатов R_s достигают 420 нм, т.е. увеличиваются примерно в 4 раза по сравнению с величиной R_s для исходного раствора, а гидродинамический радиус меньших агрегатов изменяется всего в 1.5 раза ($R_m = 26$ нм при $t_{отж} = 900$ мин). Размер макромолекул R_f не зависит от длительности отжига, а их относительная концентрация c_f^* уменьшается, и при $t_{отж} = 240$ мин макромолекулы перестают фиксироваться методом динамического рассеяния света (рис. 5). При небольших временах отжига ($t_{отж} < 240$ мин) относительные концентрации частиц, ответственных за среднюю c_m^* и медленную c_s^* моды, увеличиваются. Значение c_m^* изменяется несколько быстрее, т.е. основная масса макромолекул объединяется в мицеллоподобные структуры или присоединяется к ним. При более высоких $t_{отж}$, когда в растворах К8А-ПИПОЗЛ остаются только надмолекулярные структуры, относительное содержание больших агрегатов

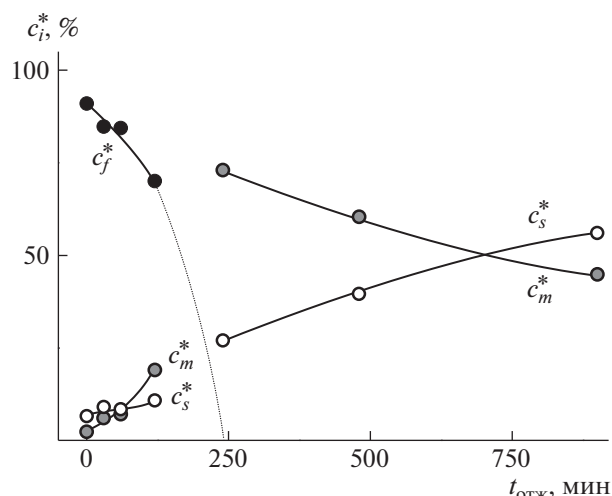


Рис. 6. Зависимость относительной массовой концентрации c_i от времени отжига $t_{отж}$ для водных растворов К8А-ПИПОЗЛ при 21°C.

возрастает за счет уменьшения доли мицеллоподобных агрегатов. Описанные изменения являются необратимыми, что подтвердили повторные эксперименты со всеми прогретыми растворами через один, два и четыре месяца. Было показано, что при фиксированном $t_{отж}$ набор рассеивающих частиц, их гидродинамические размеры и относительная доля в растворе не изменяются в течение указанного периода времени.

В целом, наблюдаемые изменения характеристик раствора звездообразного К8А-ПИПОЗЛ в зависимости от продолжительности отжига качественно соответствует тому, что наблюдалось для линейного поли-2-изопропил-2-оксазолина [31–35]. При прогревании раствора в лучах ПИПОЗЛ происходит необратимый конформационный переход с образованием более или менее протяженных отрезков мономерных звеньев, находящихся в *транс*-конфигурации [33–35]. Эта конфигурация сохраняется при охлаждении раствора, и, главное, сформировавшиеся дегидратированные фрагменты ухудшают растворимость полимера. Последнее приводит к росту размеров надмолекулярных структур и их относительной концентрации в растворе (рис. 5 и 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проанализировано влияние длительного прогревания при высоких значениях температуры на поведение термочувствительных псевдо-полипептоидов — линейного ПЭОЗН и звездообразного К8А-ПИПОЗЛ, цепи которых являются структурными изомерами. Установлено, что, по крайней мере, в исследованном интервале времени отжига $t_{отж}$ характеристики водных

растворов поли-2-этил-5,6-дигидрооксазина не изменяются. Ни температура фазового разделения T_{cp} , ни набор рассеивающих объектов и их размеры не зависят от $t_{отж}$, т.е. по данным светорассеяния и турбидиметрии в макромолекулах линейного ПЭОЗН не происходит конфигурационного перехода, характерного для ПАОЗЛ. В случае водного раствора звездообразного К8А-ПИПОЗЛ температура T_{cp} также не зависит от времени отжига. Напротив, на микроскопическом уровне происходят существенные изменения — меняется набор присутствующих в растворах частиц, их размеры и относительная массовая концентрация. В соответствии с выводами работ [33–35] данные изменения обусловлены необратимым конформационным переходом в макромолекулах поли-2-изопропил-2-оксазолина с образованием в его цепях упорядоченных гидрофобных фрагментов, состоящих из последовательности мономерных звеньев в *транс*-конфигурации. Эти фрагменты устойчивы и не разрушаются при охлаждении раствора. Отметим, что происходящие в растворах К8А-ПИПОЗЛ изменения надежно фиксируются экспериментально методом динамического рассеянного света уже при небольшой продолжительности отжига, $t_{отж} \sim 60$ мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 122012100166-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Philippova O.E., Khokhlov A.R. // *Petroleum Chem.* 2010. V. 50. № 4. P. 266.
2. *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings* / Eds. by M. Hosseini, A.S.H. Makhlof. Heidelberg: Springer, 2016.
3. Kobayashi S., Igarashi T., Moriuchi Y., Saegusa T. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. P. 535.
4. Weber C., Hoogenboom R., Schubert U.S. // *Progr. Polym. Sci.* 2012. V. 37. № 5. P. 686.
5. Kempe K. // *Macromol. Chem. Phys.* 2012. V. 218. № 11. P. 1700021.
6. Weber C., Wagner M., Baykal D., Hoepfener S., Paulus R.M., Festag G., Altuntas E., Schacher F.H., Schubert U.S. // *Macromolecules.* 2013. V. 46. № 13. P. 5107.
7. Dworak A., Trzebicka B., Kowalczyk A., Tsvetanov C., Rangelov S. // *Polymery.* 2014. V. 59. № 1. P. 88.
8. Hoogenboom R., Schlaad H. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 1. P. 24.
9. Lübtow M.M., Hahn L., Haider M.S., Luxenhofer R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 32. P. 10980.
10. Oleszko-Torbus N., Waiach W., Utrata-Wesołek A., Dworak A. // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 19. P. 7636.
11. Verbraeken B., Monnery B.D., Lava K., Hoogenboom R. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 88. P. 451.
12. Sedlacek O., Hoogenboom R. // *Adv. Ther.* 2019. V. 3. № 1. Art. 1900168.
13. Morgese G., Verbraeken B., Ramakrishna S.N., Gombert Y., Cavalli E., Rosenboom J.-G., Zenobi-Wong M., Spencer N.D., Hoogenboom R., Benetti E.M. // *Angew. Chem.* 2018. V. 130. № 1. P. 11841.
14. Oleszko-Torbus N. // *Polym. Rev.* 2021. V. 61 (publ. online 19.10.2021).
15. Bloksma M.M., Paulus R.M., van Kuringen H.P.C., van der Woerd F., Lambermont-Thijs H.M.L., Schubert U.S., Hoogenboom R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. № 1. P. 92.
16. Haider M.S., Lübtow M.M., Endres S., Forster S., Flegler V.J., Böttcher B., Aseyev V., Pöppler A.-C., Luxenhofer R. // *ACS Appl. Mat. Interf.* 2020. V. 12. № 22. P. 24531.
17. Schlaad H., Diehl C., Gress A., Meyer M., Demirel A.L., Nur Y., Bertin A. // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. № 6. P. 511.
18. Roy D., Brooks W.L.A., Sumerlin B.S. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7214.
19. Luef K.P., Petit C., Ottersbock B., Oreski G., Ehrenfeld F., Grassl B., Reynaud S., Wiesbrock F. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 88. P. 701.
20. Schenk V., Rossegger E., Ebner C., Bangerl F., Reichmann K., Hoffmann B., Höpfner M., Wiesbrock F. // *Polymers.* 2014. V. 6. № 2. P. 264.
21. Dargaville T.R., Forster R., Farrugia B.L., Kempe K., Voorhaar L., Schubert U.S., Hoogenboom R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. № 19. P. 1695.
22. Zardad A.-Z., Essop Choonara Y., du Toit L.C., Kumar P., Mabrouk M., Kondiah P.P.D., Pillay V. // *Polymers.* 2016. V. 8. № 10. P. 359.
23. Kuckling D., Wycisk A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 2980.
24. Amirova A.I., Golub O.V., Kirila T.U., Razina A.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // *Colloid Polym. Sci.* 2016. V. 294. № 6. P. 947.
25. Amirova A., Rodchenko S., Milenin S., Tatarinova E., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. // *J. Polym. Res.* 2017. V. 24. № 8. Art. 124.
26. Kirila T., Smirnova A., Aseyev V., Tenkovtsev A., Tenhu H., Filippov A. // *Polymers.* 2021. V. 13. № 9. Art. 1429.
27. Kirila T., Smirnova A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A. // *Polymers.* 2021. V. 13. № 7. Art. 1152.
28. Smirnova A., Kirila T., Blokhin A., Kozina N., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 156. Art. 110637.
29. Kirila T.Yu., Kurlykin M.P., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // *Polymer Science A.* 2017. V. 59. № 6. P. 826.
30. Kirile T.Yu., Tobolina A.I., Elkina A.A., Kurlykin M.P., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // *Fibre Chem.* 2018. V. 50. № 3. P. 248.
31. Meyer M., Antonietti M., Schlaad H. // *Soft Matter.* 2007. V. 3. № 4. Art. 430.
32. Demirel A.L., Meyer M., Schlaad H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 8622.
33. Katsumoto Y., Tsuchiizu A., Qiu X., Winnik F.M. // *Macromolecules.* 2012. V. 45. № 8. P. 3531.
34. Li T., Tang H., Wu P. // *Langmuir.* 2015. V. 31. № 24. P. 6870.

35. *Sun S., Wu P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 48. P. 32232.
36. *Güner P.T., Miko A., Schweinberger F.F., Demirel A.L.* // Polym. Chem. 2012. V. 3 № 2. P. 322.
37. *Ten'kovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I.* // Polymer Science B. 2012. V. 54. № 3–4. P. 142.
38. *Filippov A.P., Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V.* // Int. J. Polym. Anal. Char. 2013. V. 18. № 8. P. 567.
39. *Smirnova A., Kirila T., Blokhin A., Kozina N., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Eur. Polym. J. 2021. V. 156. Art. 110637.
40. *Inoue K.* // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 453.
41. *Steinschulte A.A., Schulte B., Rütten S., Eckert T., Okuda J., Möller M., Schneider S., Borisov O.V., Plamper F.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 4917.
42. *Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1275.
43. *Han X., Zhang X., Zhu H., Yin Q., Liu H.L.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 1024.
44. Classical Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by *P. Kratochvil*. Amsterdam: Elsevier, 1987.
45. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions / Ed. by *W. Schärfl*. Heidelberg: Springer, 2007.
46. *Amirova A., Golub O., Kirila T., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Colloid Polym. Sci. 2017. V. 295. № 1. P. 117.
47. *Smirnova A.V., Kirila T.U., Kurlykin M.P., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // Int. J. Polym. Anal. 2017. V. 22. № 8. P. 687.
48. *Amirova A., Rodchenko S., Makhmudova Z., Cherkhaev G., Milenin S., Tatarinova E., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Macromol. Chem. Phys. 2017. V. 218. № 4. Art. 1600387.
49. *Amirova A., Tobolina A., Kirila T., Blokhin A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Int. J. Polym. Anal. Char. 2018. V. 23. № 3. P. 278.
50. *Kirila T., Smirnova A., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // Colloid Polym. Sci. 2020. V. 298. № 6. P. 535.