

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЛУЧЕЙ И СПОСОБА ИХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КАЛИКС[4]АРЕНУ НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ И ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗИНОВ

© 2022 г. Т. Ю. Кирилэ^{а,*}, А. Б. Разина^а, А. В. Теньковцев^а, А. П. Филиппов^а

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

*e-mail: tatyana_pux@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 24.06.2022 г.

Методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии исследованы водные растворы звездообразных четырехлучевых поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов, в которых центром ветвления выступает функционализированный по верхнему ободу каликс[4]арен. Показано, что при низких значениях температуры в водных растворах этих полимерных звезд формируются агрегаты в результате взаимодействия гидрофобных каликс[4]ареновых ядер и образования водородных связей между дегидратированными мономерными звеньями лучей. Доминирующим процессом при нагревании растворов является агрегация. Изменение способа присоединения лучей к ядру приводит к изменению его конфигурации. Значения температуры фазового разделения снижаются при переходе от полимеров с ядром, функционализированным по нижнему ободу, к полимерам, в которых лучи присоединены к верхнему ободу каликс[4]арена.

DOI: 10.31857/S2308114722700108

ВВЕДЕНИЕ

Термочувствительные поли-2-алкил-2-оксазолины (ПАОЗЛ) и поли-2-алкил-2-оксазины (ПАОЗН), которые часто называют псевдо-полипептоидами, привлекают внимание все возрастающими возможностями практического применения [1–4]. В частности, благодаря нетоксичности, биосовместимости и стабильности в биологических средах и ПАОЗЛ, и ПАОЗН перспективны для медицинского использования. К настоящему времени синтезировано и исследовано большое число полимеров этого типа [5–14]. Для линейных ПАОЗЛ установлены основные закономерности синтеза, которые дают возможность получать образцы с заданными химической структурой и молекулярно-массовыми характеристиками и позволяют установить влияние последних на физико-химические свойства ПАОЗЛ, прежде всего на термочувствительность в водных и водно-солевых растворах. ПАОЗН так же, как и ПАОЗЛ, можно синтезировать катионной полимеризацией с раскрытием цикла [15], однако низкие значения константы скорости полимеризации и высокая скорость передачи цепи затрудняют получение достаточно высокомолекулярных образцов [16, 17]. Решение указанной проблемы –

проведение реакции под действием микроволнового излучения – стимулировало исследование ПАОЗН. Наиболее важным результатом здесь представляется то, что для ПАОЗН обнаружено увеличение связывания нерастворимых в воде лекарственных веществ по сравнению с ПАОЗЛ [9, 12, 18].

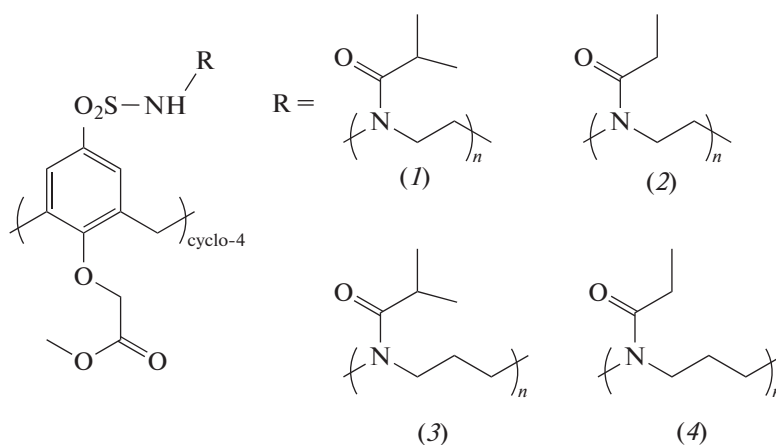
Отдельный интерес для медицины и биотехнологий, например для доставки лекарственных препаратов, для выборочной адгезии раковых клеток, в тканевой инженерии и клеточном захвате, представляют полимеры сложной архитектуры [19–22]. Данное обстоятельство активизировало исследования в области синтеза и установления свойств звездообразных псевдополипептоидов [23–29]. Наиболее подробно были изучены четырех- и восьмилучевые ПАОЗЛ с каликс[n]ареновым (KnA) центром ветвления. Для последних установлено влияние строения, длины и числа лучей на характер процессов самоорганизации на молекулярном уровне и агрегации в водных растворах. В частности, при исследовании звезд с сополимерными лучами, построенными из 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолиновых звеньев, выявлено, что характер самоорганизации определяется типом мономера, пре-

обладающего во внешнем сегменте луча. Температура фазового разделения зависит от плотности построенной из лучей “короны”, которая экранирует гидрофобный центр ветвления от растворителя. Так, в формировании свойств звездообразных ПАОЗЛ важную роль играет химическая структура и размер ядра. На примере восьмилучевых поли-2-изопропил-2-оксазолинов показано, что макромолекулы с массивным и более гидрофобным дендримерным ядром при нагревании раствора сначала компактизируются, а затем агрегируют, в то время как в образце с менее гидрофобным каликс [8]ареновым ядром, во всем изученном температурном интервале наблюдались только процессы агрегации [30].

В случае ПАОЗЛ звезд с КпА центром ветвления термочувствительность может зависеть от того, к какому ободу каликс[п]арена присоединяются лучи. Действительно, разное положение функциональных групп приводит к различным свойствам и самоорганизации производных каликс[п]аренов [31–33]. Влияние способа присоединения лучей к КпА было проанализировано при исследовании восьмилучевых поли-2-этил-2-оксазолина (ПЭОЗЛ) и поли-2-изопропил-2-

оксазолина (ПИПОЗЛ) [34]. Оказалось, что значения температуры фазового разделения T_1 в растворах звездообразных полимеров, в которых лучи присоединены к верхнему ободу К8А, заметно меньше значения T_1 для растворов ПАОЗЛ с центром ветвления, функционализированным по нижнему ободу. Данное различие обусловлено изменением конфигурации К8А при изменении положения прививки лучей. Аналогичный результат был получен при исследовании восьмилучевых звезд с блок-сополимерными лучами ПЭОЗЛ и ПИПОЗЛ, присоединенных к верхнему ободу К8А [35].

Цель настоящей работы – анализ роли конфигурации ядра в формировании поведения поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-2-оксазинов в водном растворе и установление влияния химической структуры лучей, а также плотности образуемой ими “короны” на термочувствительные свойства полимерных звезд. Для решения поставленной задачи были исследованы четырехлучевые псевдо-полипептоиды с К4А центром ветвления К4А–ПИПОЗЛ (1), К4А–ПЭОЗЛ (2), К4А–ПИПОЗН (3) и К4А–ПЭОЗН (4):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез термочувствительных четырехлучевых псевдо-полипептоидов подробно описан в работе [36]. Там же определены молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики образцов в разбавленных растворах в хлороформе. Значения средне-весовой молекулярной массы M_w , массовой доли гидрофобных фрагментов ω и гидродинамического радиуса R_{h-D} макромолекул по данным цитируемой работы приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что радиусы R_{h-D} для исследованных полимеров совпадают в пределах экспериментальной погрешности, и, что наиболее важно при анализе термочувствительности в

водных растворах, значения ω различаются незначительно.

Процессы самоорганизации образцов в водных растворах исследовали методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии на приборе “Photocor Complex” (“Photocor Instruments Inc.”, Россия) с диодным лазером “Photocor-DL” (длина волны $\lambda = 658.7$ нм) и коррелятором “Photocor-PC2” на 288 каналов. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью программного обеспечения DynalS. Значения концентрации растворов с варьировали в зависимости от строения лучей: 0.0050–0.025 г см⁻³ для К4А–ПЭОЗЛ и

Таблица 1. Молекулярно-массовые, структурные и гидродинамические характеристики изученных полимерных звезд по данным работы [36], а также средние значения гидродинамических радиусов R_f и R_s , вкладов в интегральную интенсивность светорассеяния S_f и S_s и относительной концентрации c_f и c_s макромолекул и агрегатов в водных растворах

Полимер	$M_w \times 10^{-3}$	ω , мас. %	R_{h-D} , нм	R_f , нм	R_s , нм	S_f , %	S_s , %	c_f^* , %	c_s^* , %
К4А–ПЭОЗЛ	11.5	8.4	3.1	3.0	69	9	81	93	7
К4А–ПИПОЗЛ	15.5	6.2	2.9	3.1	92	3	97	87	13
К4А–ПЭОЗН	11.65	8.3	3.0	3.1	80	4	96	89	11
К4А–ПИПОЗН	11.6	8.3	3.2	3.0	78	8	92	95	5

К4А–ПЭОЗН, 0.00050–0.010 г см⁻³ для К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПИПОЗН. Растворы фильтровали в обеспыленные ячейки с использованием полиамидных фильтров “Chromafil” (“Macherey-Nagel”, Германия) с размером пор 0.45 мкм. Температуру изменяли дискретно в интервале от 15 до 75°C, шаг изменения варьировали от 5 (при низких значениях температуры) до 1°C (вблизи интервала фазового разделения).

Процедура измерений описана в работе [37]. После установления заданной температуры анализировали зависимости интенсивности светорассеяния I и оптического пропускания I^* от времени t . При достижении постоянных во времени значений I и I^* измеряли гидродинамические радиусы R_h частиц, присутствующих в растворе, и их вклад S_i в суммарную интенсивность рассеянного света. В последнем случае исследовали угловые зависимости величин I , R_h и S_i в интервале углов рассеяния от 45° до 135°, чтобы доказать диффузионный характер мод, а также использовать экстраполированные значения R_h и S_i при обсуждении результатов. Для сохранения линейности прибора по I фиксируемое светорассеяние ослабляли так, чтобы измеряемое значение I не превышало 1.5 мВт. Для чего изменяли мощность лазера от 5 до 30 мВт и устанавливали на фотоприемник фильтры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ процессов самоорганизации звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН в водных растворах начнем с обсуждения результатов, полученных при низких значениях температуры. Так, при 21°C в растворах исследованных полимеров методом динамического рассеяния света зафиксированы частицы двух типов с гидродинамическими радиусами R_f (быстрая мода) и R_s (медленная мода), что для К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПИПОЗН иллюстрируют данные, представленные на рис. 1. В изученном интервале концентрации с радиусы R_f и R_s не зависят от нее (рис. 2). Средние по концентрации значения R_f и R_s приведены в табл. 1.

Размеры меньших частиц R_f в пределах экспериментальной погрешности совпадают с гидродинамическими радиусами R_{h-D} макромолекул исследованных полимеров, определенными в молекулярно-дисперсных растворах в хлороформе [36]. Можно предположить, что данные частицы являются изолированными макромолекулами звездообразных полимеров. Рассеивающие объекты с радиусом R_s , ответственные за медленную моду, – это агрегаты, формирование которых можно объяснить двумя причинами: взаимодействием гидрофобных каликс[4]ареновых ядер и образованием водородных связей вследствие дегидратации мономерных звеньев в лучах ПАОЗЛ и ПАОЗН. Возможность реализации второго механизма образования агрегатов при низких значениях температуры следует из того, что дегидратация ПИПОЗЛ начинается ниже 20°C [26, 38], а дегидратация ПЭОЗЛ – при температуре <40°C. Поскольку гидрофобность у ПАОЗН выше, чем у ПАОЗЛ, а температура фазового разделения и

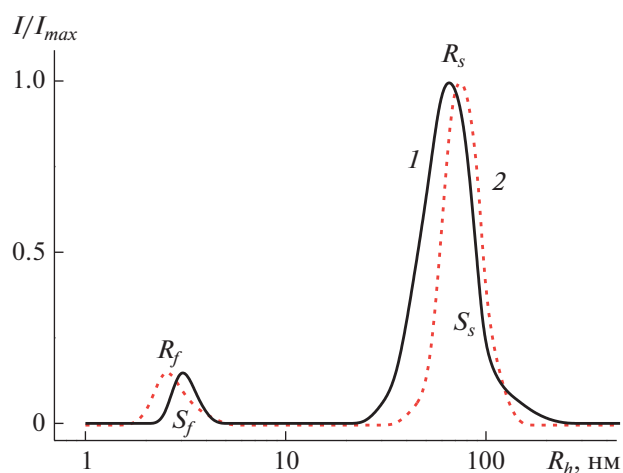


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света I/I_{max} от гидродинамического радиуса R_h рассеивающих объектов для водных растворов К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПИПОЗН при концентрации 0.0106 (1) и 0.0100 г см⁻³ (2) соответственно при $T = 21^\circ\text{C}$.

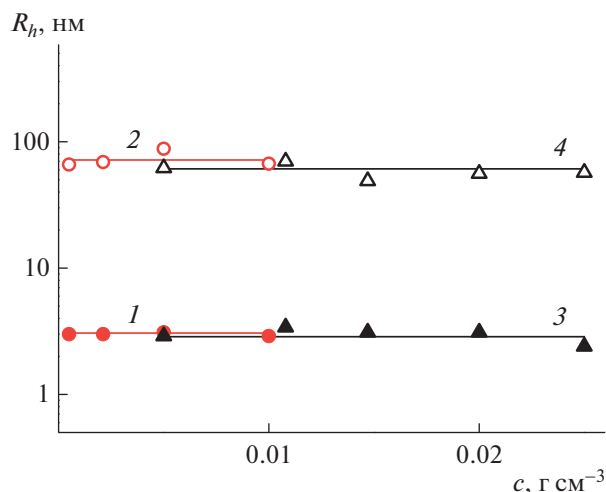


Рис. 2. Концентрационная зависимость гидродинамических радиусов R_f (1, 3) и R_s (2, 4) для водных растворов K4A–ПИПОЗН (1, 2) и K4A–ПЭОЗЛ (3, 4) при $T = 21^\circ\text{C}$.

нижние критические значения температуры растворения для растворов ПАОЗН гораздо ниже, чем для ПАОЗЛ [4, 12], можно с большой уверенностью утверждать, что дегидратация звеньев в цепях ПЭОЗН и ПИПОЗН начинается при более низких значениях, чем в случае ПЭОЗЛ и ПИПОЗЛ. Значения R_s в 20–30 раз больше радиусов R_f и достаточно сильно изменяются при переходе от полимера к полимеру (табл. 1), однако установить зависимость R_s от химического строения лучей, ММ полимера и доли гидрофобных фрагментов ω не представляется возможным.

Для всех изученных растворов вклад агрегатов S_s в суммарную интенсивность рассеянного света I намного превосходит вклад макромолекул S_f (рис. 1; табл. 1). Для каждого полимера S_s и S_f не зависят от концентрации раствора. Используя значения S_s и S_f , можно грубо оценить концентрацию макромолекул и агрегатов. Действительно, в соответствии с самыми общими представлениями о рассеянии света 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 [39, 40]. Показатель степени x зависит прежде всего от формы частиц. В случае исследованных полимеров в качестве модели для макромолекул можно использовать жесткую сферическую частицу ($x = 1$), поскольку макромолекулы звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН в селективных растворителях имеют форму, близкую к сферической [29, 41, 42]. Сферическая форма предсказана теоретически для полимерных

звезд с короткими лучами [43]. Для описания больших агрегатов достаточно хорошим приближением является клубкообразная конформация ($x = 2$) [44–46]. Отметим, что такой подход неоднократно применялся при анализе поведения звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН [27, 30, 41, 47].

Проведенная оценка показывает, что в растворах исследованных полимерных звезд преобладают макромолекулы, относительная массовая концентрация $c_f^* = c_f / (c_f + c_s)$ которых лежит в пределах от 87 до 95% (табл. 1, c_f и c_s – концентрация макромолекул и агрегатов соответственно). Близкие значения c_f^* были получены ранее для четырех- и восьмилучевых псевдо-полипептоидов вне зависимости от того, к нижнему или верхнему ободу каликс[n]арена присоединены лучи [26, 35, 47]. Тот факт, что не удалось проследить влияние строения ядра и лучей, числа и длины последних на значения c_f^* не удивляет. Во-первых, относительная экспериментальная погрешность определения S_i в случае их небольших значений ($S_i < 10\%$) может достигать 30%. Во-вторых, выбор простых моделей рассеивающих объектов при расчетах по формуле (1) вносит систематическую ошибку в значения c_i . Кроме того, использованный подход не учитывает различие в плотности макромолекул и агрегатов. Следовательно, приведенные в табл. 1 значения относительной концентрации макромолекул c_f^* и агрегатов $c_s^* = c_s / (c_f + c_s)$ нужно рассматривать как достаточно грубую оценку. Это, однако, не отвергает того, что при низких значениях температуры массовая концентрация индивидуальных макромолекул в растворах изученных ПАОЗЛ и ПАОЗН много больше доли макромолекул, формирующих агрегаты.

При нагревании растворов звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН в них происходит фазовый переход, что фиксируется методом турбидиметрии (рис. 3). Температура начала фазового разделения T_1 определена по началу спада оптического пропускания I^* . Температура, при которой I^* становится равным нулю или принимает минимальное значение, отмечает завершение фазового перехода по данным турбидиметрии. Температурные зависимости интенсивности рассеянного света I немного сложнее. Значение I не изменяется до температуры T^* , а затем начинает увеличиваться. Скорость изменения I сначала увеличивается с повышением температуры, затем рост I замедляется, и интенсивность светорассеяния достигает максимального значения при температуре, соответствующей условию $I^* = 0$. Выше данной температуры обычно наблюдается спад I .

Зависимости интенсивности светорассеяния I от T определяются изменением состава и размеров рассеивающих объектов в растворах с температурой (рис. 4). Для изученных звездообразных

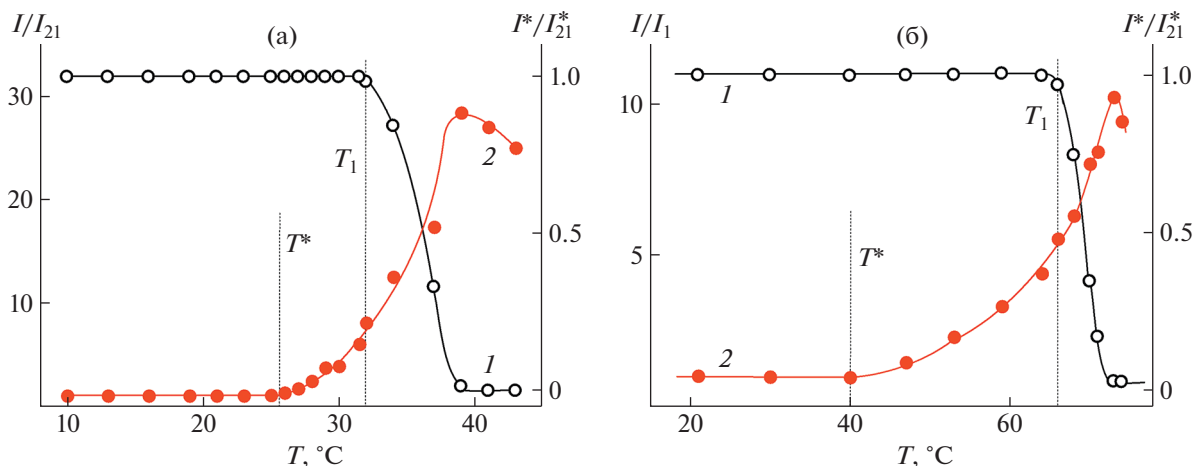


Рис. 3. Зависимости относительных величин оптического пропускания I^*/I_{21}^* (1) и интенсивности рассеянного света I/I_{21} (2) от температуры для растворов К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПЭОЗН при $c = 0.0050$ (а) и 0.0050 г см^{-3} (б) соответственно. I_{21} и I_{21}^* – интенсивность светорассеяния и оптическое пропускание при 21°C .

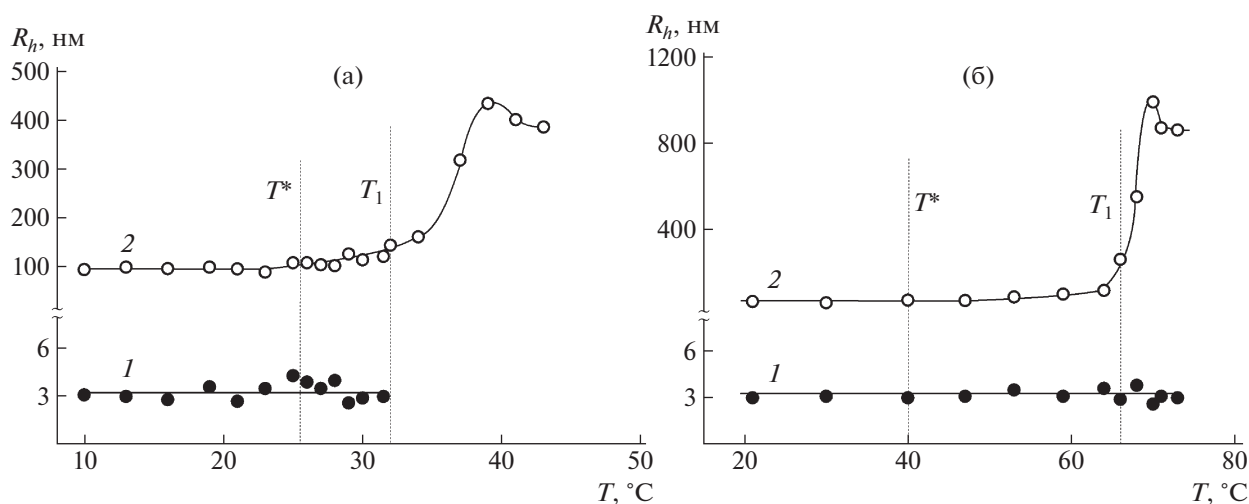


Рис. 4. Зависимости гидродинамических радиусов R_f (1) и размера агрегатов R_s (2) рассеивающих объектов от температуры для растворов К4А–ПИПОЗЛ и К4А–ПЭОЗН при концентрации $c = 0.0050$ (а) и 0.0050 г см^{-3} (б) соответственно.

полимеров гидродинамический радиус R_f макромолекул не зависит от температуры при $T < T_1$, а при температуре начала фазового разделения макромолекулы перестают фиксироваться методом динамического рассеяния света. Размер агрегатов R_s не изменяется при нагревании до температуры T^* . Выше T^* начинается рост R_s , который ускоряется при T_1 . В области высоких значений температуры радиус R_s уменьшается, что может отражать компактизацию макромолекул и, соответственно, агрегатов. Таким образом, в водных растворах К4А–ПАОЗЛ и К4А–ПАОЗН доминирующим процессом является агрегация. Это от-

личает исследованные полимеры от многих термочувствительных звездообразных псевдо-полипептоидов, лучи которых присоединены к нижнему ободу калликс[и]арена. Для таких полимеров при не очень высоких значениях температуры и, соответственно, при низкой степени дегидратации цепей ПАОЗЛ и ПАОЗН часто доминирует компактизация макромолекул и агрегатов [26, 47].

На рис. 5 представлены зависимости температуры фазового разделения T_1 от концентрации полимера для К4А–ПАОЗЛ и К4А–ПАОЗН. Для всех полимеров T_1 понижается при увеличении концентрации. Такое поведение типично для раз-

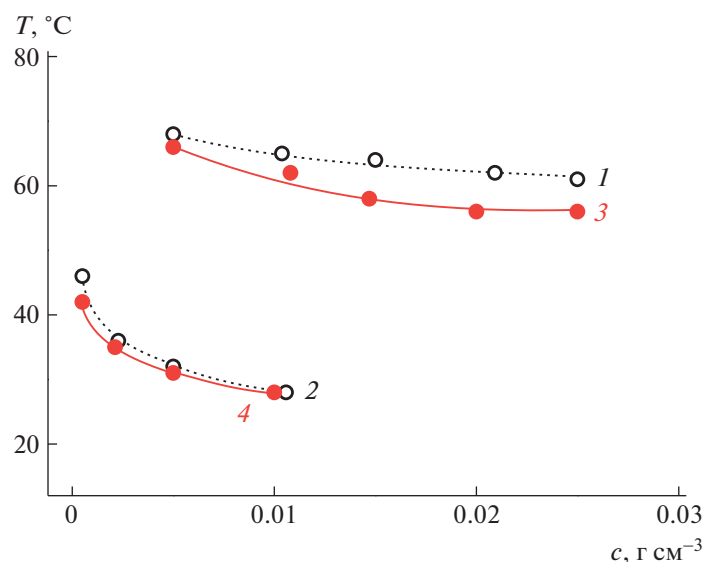


Рис. 5. Концентрационная зависимость температуры фазового разделения T_1 для водных растворов K4A–ПЭОЗЛ (1), K4A–ПИПОЗЛ (2), K4A–ПЭОЗН (3) и K4A–ПИПОЗН (4).

бавленных растворов термочувствительных полимеров. Отметим, что для K4A–ПЭОЗН удалось определить нижнюю критическую температуру растворения, которая оказалась равной 56 °C. Как можно было ожидать, значения T_1 для полимеров с более массивными боковыми фрагментами в цепях лучей лежат значительно ниже, чем для K4A–ПЭОЗЛ и K4A–ПЭОЗН.

При переходе от ПЭОЗЛ к ПЭОЗН температура фазового разделения T_1 заметно понижается, что обусловлено большей гидрофобностью поли-2-алкил-2-оксазинов по сравнению с поли-2-алкил-2-оксазалинами [4, 27]. Однако для полимеров с изопропиловыми боковыми фрагментами, изменение T_1 очень невелико, оно составляет 4 °C для сильно разбавленных растворов и менее 1 °C при $c = 0.0100 \text{ г см}^{-3}$. Следовательно, в данном случае, скорее, можно свидетельствовать о тенденции к снижению температуры фазового разделения при удлинении мономерного звена на одну группу $-\text{CH}_2-$.

Для установления влияния конфигурации центра ветвления на температуру фазового разделения необходимо сравнить полученные результаты с данными для звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН, в которых лучи присоединены к нижнему ободу каликс[n]арена. Зависимость T_1 от концентрации для K4A–ПИПОЗЛ лежит на $\sim 10^\circ\text{C}$ ниже аналогичной зависимости для четырехлучевого поли-2-изопропил-2-оксазолина K4A*–ПИПОЗЛ, в молекулах которого лучи присоединены к нижнему ободу K4A [41]. При этом молекулярные массы K4A–ПИПОЗЛ ($M_w = 15.5 \times 10^3$) и K4A*–ПИПОЗЛ ($M_w = 13 \times 10^3$ [41]) различают-

ся не очень сильно. Таким образом, как и в случае восьмилучевых ПАОЗЛ [34], изменение способа присоединения лучей к ядру приводит к изменению температуры фазового разделения для растворов четырехлучевых ПИПОЗЛ. Причиной данного эффекта является различие в конфигурации каликс[4]арена сравниваемых полимеров. Присоединение лучей к жесткому нижнему ободу способствует реализации “корзиноподобной” конфигурации (например, при конформации “конус”–каликс[4]арена) с достаточной большой высотой и относительно небольшим различием диаметров нижнего и верхнего ободов (рис. 6). Стерическое отталкивание лучей, присоединенных к “свободному” верхнему ободу, приводит к увеличению его диаметра. Соответственно, конфигурация ядра меняется, а именно уменьшается высота “корзины” (например, при реализации конформаций “частичный конус” или “1,2 Альтернат”) и центр ветвления становится похожим на тарелку или диск. В результате, экранирование гидрофобного ядра от воды лучами уменьшается, что и приводит к снижению температуры фазового разделения.

Подобная ситуация должна реализовываться и в макромолекулах K4A–ПЭОЗН. Однако значения T_1 для растворов K4A–ПЭОЗН совпадают с таковыми для растворов четырехлучевого поли-2-этил-2-оксазина (K4A*–ПЭОЗН), в котором лучи присоединены к нижнему ободу K4A [47]. Такое поведение можно объяснить различиями в длине лучей L_a и гидрофобности ω K4A–ПЭОЗН ($L_a = 10.2 \text{ нм}$ и $\omega = 8.4 \text{ мас. \%}$ [36]) и K4A*–ПЭОЗН ($L_a = 6.6 \text{ нм}$ и $\omega = 18.3 \text{ мас. \%}$ [47]). Как известно, уменьшение длины лучей и увеличение

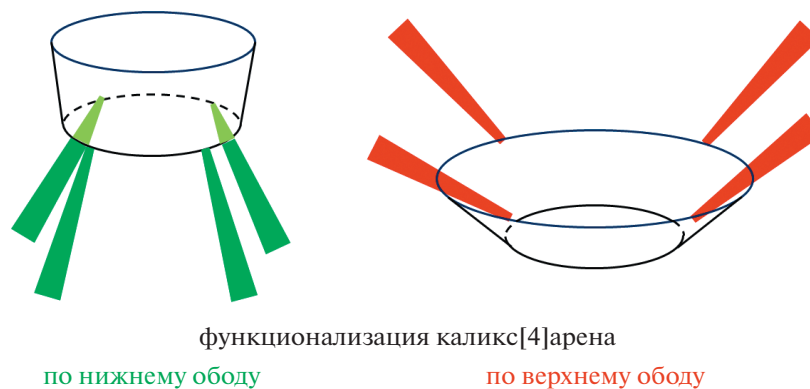


Рис. 6. Схематическое изображение изменения конфигурации каликс 4]аренового ядра при функционализации по верхнему и нижнему ободам.

гидрофобности макромолекул приводит к снижению температуры фазового разделения. Если бы значения L_a и ω для сравниваемых полимеров были одинаковыми, то можно было бы ожидать, что T_1 для К4А*–ПЭОЗН была бы выше, чем для полимера с лучами, присоединенными к верхнему ободу каликс[4]арена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Взаимодействие гидрофобных каликс[4]ареновых ядер и образование водородных связей вследствие дегидратации мономерных звеньев в лучах ПАОЗЛ и ПАОЗН приводит к формированию надмолекулярных структур в водных растворах изученных полимерных звезд уже при низких значениях температуры. Гидродинамические размеры агрегатов не зависят от химического строения лучей, ММ полимера и доли гидрофобных фрагментов ω . Напротив, массовая доля макромолекул в агрегатах невысока: ни для одного из изученных полимеров c_s^* не превышает 13%, в то время как относительная массовая концентрация макромолекул в растворах c_f^* находится в интервале от 87 до 95%.

При нагревании в водных растворах звездообразных ПАОЗЛ и ПАОЗН происходит структурно-фазовый переход. Доминирующим процессом является агрегация, что отличает исследованные полимеры от большинства термочувствительных звездообразных псевдо-полипептидов, лучи которых присоединены к нижнему ободу каликс[n]арена. В растворах последних при невысоких значениях температуры доминирует компактизация макромолекул.

Как можно было ожидать, температура фазового разделения для растворов ПЭОЗЛ несколько выше, чем для растворов ПЭОЗН, что объясняется большей гидрофобностью ПЭОЗН. Показано,

что изменение конфигурации ядра, вызванное изменением способа присоединения лучей — по верхнему или нижнему ободу каликс[4]арена, влияет на температуру фазового разделения. В случае функционализации жесткого нижнего обода каликс[n]арен по форме напоминает баскетбольную корзину, а если лучи присоединены к верхнему ободу, то их стерические взаимодействия приводят к конфигурации ядра типа “тарелка” или “диск”. В последнем случае гидрофобное ядро гораздо хуже экранировано лучами от растворителя, способствуя снижению температуры фазового разделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-2699.2021.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de la Rosa V.R.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2014. V. 25. P. 1211.
2. *Rossegger E., Schenk V., Wiesbrock F.* // Polymers. 2013. V. 5. P. 956.
3. *Hoogenboom R., Schlaad H.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 24.
4. *Zahoranová A., Luxenhofer R.* // Adv. Healthcare Mater. 2021. Art. 2001382.
5. *Kobayashi S., Igarashi T., Moriuchi Y., Saegusa T.* // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 535.
6. *Kempe K.* // Macromol. Chem. Phys. 2012. V. 218. № 11. P. 1700021.
7. *Weber C., Wagner M., Baykal D., Hoeffpener S., Paulus R.M., Festag G., Altuntas E., Schacher F.H., Schubert U.S.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 13. P. 5107.
8. *Dworak A., Trzebicka B., Kowalczyk A., Tsvetanov C., Rangelov S.* // Polymery. 2014. V. 59. № 1. P. 88.
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. P. 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 (in press).
15. *Kobayashi S., Igarashi T., Moriuchi Y., Saegusa T.* // *Macromolecules.* 1986. V. 19. P. 535.
16. *Lambermont-Thijs H.M.L., Fijten M.W.M., van der Linden A.J.T., van Lankvelt B.M., Bloksma M.M., Schubert U.S., Hoogenboom R.* // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 4320.
17. *Levy A.J., Litt M.H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1967. V. 5. P. 881.
18. *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.
19. *Schlaad H., Diehl C., Gress A., Meyer M., Demirel A.L., Nur Y., Bertin A.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. № 6. P. 511.
20. *Roy D., Brooks W.L.A., Sumerlin B.S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7214.
21. *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.
22. *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.
23. *Kowalczyk A., Kronek J., Bosowska K., Trzebiecka B., Dworak A.* // *Polym. Int.* 2011. V. 60. P. 1001.
24. *Ten'kovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I.* // *Polymer Science B.* 2012. V. 54. P. 142.
25. *Amirova A., Rodchenko S., Makhmudova Z., Cherkaev G., Milenin S., Tatarinova E., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2017. V. 218. № 4. P. 1600387.
26. *Kirila T.Yu., Kurlykin M.P., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // *Polymer Science A.* 2017. V. 59. № 6. P. 826.
27. *Kirila T., Smirnova A., Aseyev V., Tenkovtsev A., Tenhu H., Filippov A.* // *Polymers.* 2021. V. 13. № 9. P. 1429.
28. *Kirila T., Smirnova A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // *Polymers.* 2021. V. 13. № 7. P. 1152.
29. *Smirnova A., Kirila T., Blokhin A., Kozina N., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 156. P. 110637.
30. *Amirova A., Rodchenko S., Milenin S., Tatarinova E., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A.* // *J. Polym. Res.* 2017. V. 24. № 8. P. 124.
31. *Shinkai S., Arimura T., Araki K., Kawabata H., Satoh H., Tsubaki T., Manabe O., Sunamoto J.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1989. V. 10. P. 2039.
32. *Baldini L., Casnati A., Sansone F., Ungaro R.* // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 254.
33. *Nimsea S.B., Kim T.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 366.
34. *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.
35. *Kirila T., Amirova A., Blokhin A., Tenkovtsev A., Filippov A.* // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 2507.
36. *Blokhin A.N., Kirila T.Yu., Kozina N.D., Razina A.B., Filippov A.P., Tenkovtsev A.V.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 247.
37. *Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // *Colloid Polym. Sci.* 2015. V. 293. P. 239.
38. *Katsumoto Y., Tsuchiizu A., Qiu X.P., Winnik F.M.* // *Macromolecules.* 2012. V. 45. № 8. P. 3531.
39. *Classical Light Scattering from Polymer Solutions* / Ed. by *P. Kratochvil.* Amsterdam: Elsevier, 1987.
40. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions* / Ed. by *W. Schärfl.* Berlin: Springer, 2007.
41. *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.
42. *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.
43. *Daoud M., Cotton J.P.* // *J. Phys.* 1982. V. 43. P. 531.
44. *Dimitrov I., Trzebiecka B., Muller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B.* // *Prog. Polym. Sci.* 2007. V. 32. № 11. P. 1275.
45. *Steinschulte A.A., Schulte B., Erberich M., Borisov O.V., Plamper F.A.* // *ACS Macro Lett.* 2012. V. 1. № 4. P. 504.
46. *Steinschulte A.A., Schulte B., Rutten S., Eckert T., Okuda J., Moller M., Schneider S., Borisov O.V., Plamper F.A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. № 10. P. 4917.
47. *Kirila T.U., Smirnova A.V., Filippov A.S., Razina A.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 120. P. 109215.