

УДК 539.2 544.169

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ И КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛФОРМАМИДА И СТИРОЛ-4-
СУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

©2023 г. О.А. Доммес, О.В. Окатова, И.И. Гаврилова,

Е.Ф. Панарин, Г.М.Павлов*

Институт высокомолекулярных соединений

Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

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

Поступила в редакцию 16.10.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Методом радикальной сополимеризации синтезирован статистический водорастворимый сополимер N-винилформамида со стирол-4-сульфонатом натрия. Фракции сополимера исследованы методами молекулярной гидродинамики: вискозиметрии, поступательной диффузии и скоростной седиментации в разбавленных водных растворах. Получены молекулярные характеристики и скейлинговые соотношения. Обсуждаются заметные различия конформационного поведения молекул сополимера и гомополимеров N-винилформамида и стирол-4-сульфоната натрия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно ведутся работы по синтезу и исследованию полимеров-носителей, в том числе имеющих собственную биологическую активность [1]. Примером таких макромолекулярных систем могут служить сополимеры на основе N-виниламидов: статистические сополимеры N-винилформамида (**ВФА**) и 4-стирол сульфоната натрия (**СС-Na**).

Поли-N-винилформаид (**ПВФА**) – водорастворимый нетоксичный полимер, представляющий интерес в качестве полимера-носителя и модификатора биологически активных веществ и обладающий иммуностимулирующими свойствами [2, 3]. Кроме того, ПВФА влияет на реологические свойства крови, улучшая ее микроциркуляцию [4]. Потенциальные области применения ПВФА и его производных также включают водоподготовку, производство бумаги, текстиля, предметов личной гигиены, клея и покрытий, а также использование в нефтедобывающей промышленности [5]. Поли-4-стиролсульфонат натрия (**ПСС-Na**) обладает противовирусной активностью *in vitro*, однако как и многие гомополимеры – носители заряда, он цитотоксичен [6–8]. Введение в структуру нетоксичных N-виниламидов небольшого количества звеньев ПСС-Na [9] позволяет получить нетоксичные сополимеры, сохраняя свойства составляющих его мономеров.

Исследование амфифильных статистических сополимеров перспективно в связи с относительной простотой их синтеза и широким спектром мономеров [10–12], а также ввиду их различных промышленных применений [13–15].

Цель настоящей работы состоит в разработке синтетического метода получения нового оригинального водорастворимого сополимера N-винилформамида с 4-стиролсульфонатом натрия, установлении его строения, оценки значений относительной реакционной способности при сополимеризации в водно-органических растворителях и исследовании его молекулярных и конформационных характеристик в разбавленных растворах с помощью методов молекулярной гидродинамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: N-винилформамид (“Aldrich” LOT STBC5348V) очищали перегонкой под вакуумом ($T_{\text{кип}} = 65$ °С при давлении 4 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1.4920$); стирол-4-сульфонат Na (“Aldrich” кат № 32,859-6); ДАК (“Порофор” 4 x 357, 99%, ЛДХим); ДМСО квалификации х.ч. (“Вектон”). Сополимеризация N-винилформамида с 4-стиролсульфонатом натрия в литературе не описана, поэтому сначала была выполнена серия опытов по сополимеризации ВФА с СС-Na в системе ДМСО–H₂O (4 : 1), поскольку использованный инициатор ДАК не растворим в воде. Радикальную сополимеризацию ВФА со СС-Na проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона в водно-органическом

растворителе – смеси ДМСО–H₂O (4 : 1) при 65 °С в течение 24 ч. Инициатором служил ДАК в количестве 3 мас.%. Мольное соотношение исходной смеси ВФА : СС-На равно 84 : 16 . Концентрация сомономеров 10 мас.%. После завершения сополимеризации реакционную массу разбавляли дистиллированной водой и проводили диализ против воды для удаления низкомолекулярных примесей с использованием полупроницаемой мембраны фирмы “Биолот” (предел пропускания 1000), и сополимер выделяли путем лиофильной сушки. Выход сополимера составил 96%. Для оценки относительной активности ВФА и СС-На сополимеризацию проводили до степени превращения 10 мас.% при исходном мольном соотношении сомономеров ВФА : СС-На от 90 : 10 до 10 : 90. При вычислении относительной активности сомономеров r использовали математическую обработку экспериментальных данных с помощью метода Езриэлева, Брохиной и Роскина [16], а также Файнемана–Росса [17]. Средние значения относительной активности для ВФА составили $r_{\text{ВФА}} = 0.05$ и $r_{\text{СС-На}} = 1.75$ для СС-На. Полученные величины указывают на более высокую реакционную способность СС-На. Состав сополимера (84 : 16 мол.%) определили спектрофотометрически по содержанию СС-На ($\lambda_{\text{max}} = 262$ нм) (спектрофотометр “UV-1280 Shimadzu”) и титрованием раствором 0.1 N NaOH после перевода в кислую форму путем пропускания раствора сополимера через колонку, заполненную катионитом КУ-2. В Н-форме фракционирование

сополимеров проводили методом дробного осаждения из 1.0–1.5%-ного водного раствора сополимера в системе 0.1М NaCl–ацетон. Выделенные фракции диализовали против воды и сушили лиофильно [18].

Сополимеры изучали методами молекулярной гидродинамики: поступательной диффузии, скоростной седиментации и вискозиметрии.

Скоростную седиментацию осуществляли на аналитической ультрацентрифуге “Beckman XLI” (“ProteomeLab™ Protein Characterization System”) в двухсекторной кювете с оптическим путем 12 мм при скорости вращения ротора 40000 об/мин. Седиментационные интерференционные сканы обрабатывали используя многофункциональную программу Sedfit [19]. Все сополимеры изучали при трех концентрациях растворов в диапазоне 0.0007–0.003 г/см³. Концентрационной зависимости коэффициента седиментации s в этих условиях не наблюдали.

Поступательную диффузию исследовали на поляризационно-интерферометрическом диффузомере Цветкова [20] при средней концентрации раствора $c < 0.00035$ г/см³ классическим методом образования границы, которую фиксировали через определенные промежутки времени с помощью цифровой камеры. Диффузионные интерферограммы обрабатывали с использованием программного обеспечения [21]. Дисперсию интерференционных кривых рассчитывали в гауссовом приближении по максимальной ординате и площади [22]. Коэффициент диффузии D вычисляли по наклону экспериментальных

зависимостей дисперсии диффузионной границы σ^2 от продолжительности опыта t :

$$D = (\Delta\sigma^2/\Delta t)/2 \quad (1)$$

Из экспериментов по изотермической диффузии также оценивали инкремент показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ по формуле

$$\Delta n/\Delta c = (\lambda/a b l) Q/c, \quad (2)$$

где λ – длина волны света, равная 540 нм; a – двоение шпатов; $a = 0.11$ см; $b = 0.15$ см – расстояние между полосами компенсатора; $l = 3$ см – толщина кюветы по ходу светового луча. Среднее значение $\Delta n/\Delta c = 0.16 \pm 0.02$ см³/г.

Подробно методика седиментационно-диффузионного анализа описана в работах [23, 24]. Парциальный удельный объем, необходимый для расчета абсолютных значений молекулярных масс, определяли на денситометре Kyoto “Electronics DA-640”. Вискозиметрические исследования осуществляли с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В водных растворах сополимеры ВФА–СС-Na проявляют полиэлектролитные свойства, поэтому весь комплекс гидродинамических характеристик (коэффициенты седиментации s и диффузии D , характеристическую вязкость $[\eta]$) – получали в водно-солевом растворе

Табл.1

(0.1 М NaCl) при 25 °С (табл. 1) при достаточном подавлении полиэлектролитных взаимодействий.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли из построений Хаггинса и Крэмера (табл. 1). Оба построения априори должны приводить к одинаковым значениям $[\eta]$. Для исследуемого сополимера значения $[\eta]$, рассчитанные из построения Хаггинса, оказались меньше, чем из построения Крэмера. Кроме того, следует отметить большие значения параметра Хаггинса ($k' > 1$) и положительную величину параметра Крэмера ($k'' > 0$). Пример построений Хаггинса и Крэмера для двух сополимеров ВФА–ССNa приведен на рис. 1а.

Рис.1

Различия в полученных вязкостных характеристиках указывают на наличие ассоциативных взаимодействий в полимерной цепи. Построение Хаггинса в диапазоне относительных вязкостей $1.15 < \eta_r < 2.5$ приводит к заниженному значению $[\eta]$, поэтому для определения величины характеристической вязкости ассоциирующих систем предпочтительно использовать построение Крэмера [25, 26] или выполнять корректировку построения Хаггинса с приведением к значению $[\eta]^H = [\eta]^K$. Она сводится к выбору меньшего количества точек (сужению диапазона относительных вязкостей до $1.15 < \eta_r < \sim(1.3-1.5)$) в построении Хаггинса при экстраполяции к нулевой концентрации (рис. 1б). В результате корректировки заметно уменьшается параметр Хаггинса k' (табл. 1),

оставаясь, тем не менее, завышенным по сравнению с его значениями, характерными для неассоциирующих систем [22].

Записанное в координатах зависимости логарифма относительной вязкости $\ln \eta_r$ от степени разбавления $c[\eta]$ уравнение Крэмера позволяет сравнивать поведение любых полимерных систем [26].
Рис.2 $\ln \eta_r$ от $c[\eta]$ (рис. 2) демонстрирует ассоциативное поведение молекул сополимеров ВФА–СС-На. Параметр Крэмера положительный, точки лежат выше линии 4 – границы раздела гидрофобной и гидрофильной областей. Для сравнения здесь же приведены результаты для статистического гидрофильного сополимера N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (МВАА–сo–МВА·НСl) с таким же количеством заряженных звеньев (16 мол.%) в 0.2 М NaCl (точки 2) [27] и гомополимера СС-На в 0.2 М NaCl (точки 3) [24]. Гомополимеры СС-На в 0.2 М NaCl, как и сополимеры МВАА–сo–МВА·НСl, образуют практически единую выгнутую зависимость с отрицательным значением параметра Крэмера $k'' < 0$.

Гидродинамические характеристики связаны между собой соотношением через гидродинамический инвариант A_0 [22]:

$$A_0 = (R[D]^2[s][\eta])^{1/3}, \quad (3)$$

где характеристический коэффициент седиментации

$$[s] = s_0 \eta_0 / (1 - \nu \rho_0), (4)$$

—,

характеристический коэффициент диффузии

$$[D] = D_0 \eta_0 / T, \quad (5)$$

R – газовая постоянная, η_0 – динамическая вязкость растворителя, v – парциальный удельный объём макромолекул, ρ_0 – плотность растворителя, T – абсолютная температура. При расчете значений A_0 использовали экспериментально измеренные величины $(1 - v\rho_0) = 0.329$ и $\eta_0 = 0.00904$ г см²/см². Величины A_0 в ряду сополимеров ВФА–СС-На (табл. 1) находятся в пределах теоретических значений [20]. Среднее значение $A_0 = (3.2 \pm 0.1) \times 10^{10}$ г см²/с² К моль^{1/3} свидетельствует об удовлетворительной согласованности экспериментальных данных и возможности их дальнейшей интерпретации.

Молекулярные массы M_{SD} (табл. 1) рассчитывали из данных седиментационно-диффузионного анализа по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT}{(1 - v\rho_0)} \cdot \frac{s_0}{D_0} \quad (6)$$

В десятикратном интервале ММ получили зависимости Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады или скейлинговые соотношения:

$$[\eta] = 6.75 \cdot M^{0.14 \pm 0.03} \quad (7)$$

$$s = 0.78 \times 10^{-15} \cdot M^{0.55 \pm 0.04} \quad (8)$$

$$D = 5.48 \times 10^{-5} M^{-0.44 \pm 0.03} \quad (9)$$

Обращает на себя внимание малая величина индекса $b_\eta = 0.14$, что не характерно для линейных полимеров [22]. В то же время для гомополимеров ВФА [28] и СС-На [24] его величина соответствует линейным гибкоцепным полимерам и практически одинакова для обоих полимеров, $b_\eta = 0.76 \pm 0.01$. Кроме того, $|b_s| > 0.5$, а $|b_D| < 0.5$, в то время как для линейных макромолекул должно выполняться неравенство: $|b_D| > |b_s|$ [22]. Для линейных макромолекул без ассоциирующих взаимодействий значения скейлинговых индексов в пределах погрешностей удовлетворяют соотношениям

$$|b_D| = (1 + b_\eta) / 3 \quad (10),$$

$$|b_D| + b_s = 1 \quad (11)$$

Последнее является тривиальным при определении ММ по соотношению Сведберга (6) и в нашем случае также выполняется. Для сополимеров ВФА–ССНа соотношение (10) несколько нарушается. Так, максимальная оценка $|b_D| = (1 + b_\eta) / 3 = 0.39$, тогда как минимальное значение, следующее из соотношения (9): $|b_D| = 0.41$.

Полученные результаты свидетельствуют о компактизации молекул сополимера. Более ярко это проявляется в вискозиметрических результатах, поскольку вращательное трение заметно чувствительнее к

изменению размеров макромолекул, чем поступательное. Сравним гидродинамические объёмы, приходящиеся на единицу длины молекул сополимеров ВФА–СС-Na и гомополимеров ВФА и СС-Na, используя нормированное построение Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады (рис. 3). Величина $[\eta]M_L$ (M_L – масса единицы длины цепи) характеризует объем, занимаемый участком цепи, соответствующим единице контурной длины макромолекулы L . Штриховые кривые обозначают границы, относящиеся к областям жестких, гибкоцепных и глобулярных конформаций линейных цепей [29]. Среднюю массу единицы длины цепи молекул сополимеров ВФА–СС-Na рассчитывали с учетом состава сополимера $M_L = 367.8$ г/моль нм.

Рис.3

Гомополимеры ВФА и СС-Na в солевом растворе ведут себя как гибкоцепные полимеры в термодинамически хороших растворителях (рис. 3, точки 2 и 3). Поведение молекул сополимера ВФА–ССNa разительно отличается (рис. 3, точки 1, прямая 1). Молекулы имеют гораздо меньший объем, а по скейлингу приближаются к глобулярным структурам.

Гидродинамические характеристики связаны с размерами макромолекул $D \sim 1/\langle h^2 \rangle^{1/2}$, $s \sim M/\langle h^2 \rangle^{1/2}$, $[\eta] \sim \langle h^2 \rangle^{3/2}/M$, где $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами линейной цепи. В табл. 2 сравниваются размеры макромолекул гомополимеров СС-Na и ВФА и сополимеров ВФА–СС-Na (84 : 16 мол.%) с близкими молекулярными массами. Видно, что оценки отношений линейных размеров

Табл.2

удовлетворительно коррелирует с оценками объемов макромолекул, получаемых из соотношений $[\eta]$.

Рассмотрим возможные причины уменьшения размеров молекул сополимера ВФА–СС-Na. Ассоциация полимерных систем в водной среде может быть как внутри-, так и межмолекулярной в зависимости от типа гидрофобных и гидрофильных мономерных звеньев, их содержания и распределения в сополимере, а также от концентрации сополимеров в растворе. Внутримолекулярная ассоциация (самоассоциация) приводит к образованию петель, в то время как при межмолекулярной ассоциации образуются сшивки. В работе исследовали сильно разбавленные растворы (параметр Дебая $c[\eta]$ не превышал 0.5). В связи с этим наиболее вероятно внутримолекулярная ассоциация. В структуре сополимера присутствуют гидрофобная карбоцепная основная цепь, гидрофобное бензольное кольцо, нейтральный гидрофильный формамид и ионогенная группа SO_3^-Na^+ . Баланс между ними определяет структуру сополимера в разных растворителях. Гидрофильная часть сополимера (ВФА) не заряжена. Другая часть (СС-Na) имеет гидрофобную основу и заряд. Именно наличие зарядов в цепи обеспечивает хорошую растворимость сополимеров ВФА–СС-Na в водных и водно-солевых растворах. Оказалось, что молярной концентрации 0.1 М соли NaCl в растворе сополимеров ВФА–СС-Na с 16 мол.% звеньев СС-Na достаточно для экранирования зарядов на звеньях СС-Na сополимера и подавления электростатических

взаимодействий. При этом проявляется гидрофобная природа бензольных колец, они стараются минимизировать соприкосновение с водой, стремясь к себе подобным. Таким образом, становится возможным образование гидрофобных центров, окруженных гидрофильными звеньями ВФА. Сополимер статистический, поэтому гидрофобные центры, скорее всего, расположены неравномерно внутри цепи. Подобные взаимодействия приводят к компактизации макромолекул, в идеальном случае – с формированием мицеллы–цветка [30–32].

Молекулы гомополимера СС-На тоже компактизируются, но в растворе большей молярности – 4.17 М NaCl [24, 33]. Изменение гидродинамического объема заряженных макромолекул существенно зависит от природы/структуры исходной незаряженной полимерной цепи. Заряженные макромолекулы на основе более гидрофильных цепей (сополимеры МВАА–со–МВА•HCl) изменяют свой объем при переходе от бессолевого раствора (10^{-6} М) к раствору максимальной ионной силы (4–6 М NaCl) примерно в 60 раз, а заряженные цепи на основе менее гидрофильных/более гидрофобных цепей с сопоставимой контурной длиной (ПСС-На) уплотняются на порядок больше (в ≈ 600 раз), и в данном случае $[\eta] \sim M^{-0.50}$ [24, 33–35], т.е. становятся более компактными, но остаются поджатыми клубками. В то же время для гидрофильных сополимеров МВАА–со–МВА•HCl скейлинг изменяется незначительно: в 0,2 М NaCl $[\eta] \sim M^{0.76}$, в 5 М NaCl $[\eta] \sim M^{0.66}$ [24]. Увеличение ионной силы

в 25 раз лишь немного поджимает гидрофильные полимерные цепи. Эти цепи остаются набухшими даже при максимальных ионных силах растворов.

В гомополимере СС-На заряжено 100% звеньев, следовательно, для подавления диссоциации (полиэлектролитных взаимодействий) требуется большая молярная концентрация соли. При меньшей линейной плотности заряда в сополимере ВФА–ССНа (16 мол.%) гидрофобные взаимодействия проявляются уже в 0.1 М NaCl.

Другой возможной причиной компактизации может быть образование внутримолекулярных водородных связей в цепи сополимера ВФА–СС-На. Установление точной причины компактизации молекул сополимера требует привлечения других методов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение молекул амфифильного сополимера N-винилформамида и стирол-4-сульфоната натрия в водном растворе 0.1 М NaCl кардинально отличается от поведения соответствующих гомополимеров. Гомополимеры проявляют свойства линейных гибких цепей в хорошем растворителе (0.1–0.2 М NaCl), степенной показатель в вязкостном уравнении Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для них 0.76, в то время как для сополимера эта величина в разы меньше (0.14), и объем, занимаемый молекулами сополимера в растворе, значительно меньше объема молекул

гомополимеров. Иными словами, конформация молекул сополимеров представляет собой промежуточное состояние между клубком в плохом растворителе и глобулой. Возможными причинами компактизации могут быть образование внутримолекулярных водородных связей в цепи сополимера ВФА–СС-Na или внутримолекулярные гидрофобные взаимодействия бензольных колец в водно-солевом растворе сополимера.

Таблица 1. Гидродинамические характеристики и молекулярные массы фракций сополимеров ВФА–СС-На в 0.1 М NaCl при 25 °С

Сополимер	$[\eta]^K(\pm 2.5\%),$ см ³ /Г	k''	$[\eta]^H$ ($\pm 7\%$), см ³ /Г	k'	k'_{cor}	$D \times 10^7$ ($\pm 2\%$), см ² /с	$s \times 10^{13}$ ($\pm 5\%$), с	$M_{SD} \times 10^{-3}$ ($\pm 8\%$), Г/МОЛЬ	$A_0 \times 10^{10}(\pm 9\%),$ Г·см ² /с ² К МОЛЬ ^{1/3}
1	42	2.7	37	6.0	3.90	1.8	9.2	390	3.0
2	40	3.8	35	8.4	4.90	1.9	8.3	330	2.9
3	42	1.8	28	10.7	2.90	2.7	6.6	180	3.5
4*	40	1.0	27	7.2	1.90	2.4	5.4	170	3.0
5	38	0.9	32	3.5	1.90	3.0	5.2	130	3.3
6	30	0.1	28	1.1	0.74	4.8	2.7	42	3.4

*Нефракционированный сополимер.

Таблица 2. Сравнение среднеквадратичных размеров и объемов молекул гомополимеров СС-На и ВФА с молекулами сополимера ВФА–СС-На (84 : 16 мол.%) близких молекулярных масс

Образец	$M \times 10^{-3}$, г/моль	$[\eta]$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$S \times 10^{13}$, с	$\langle h_n^2 \rangle^{1/2} / \langle h_1^2 \rangle^{1/2}$	$\langle h_n^2 \rangle^{3/2} / \langle h_1^2 \rangle^{3/2}$	$[\eta]_n / [\eta]_1$
ВФА–СС-На 16 мол.% в 0.1 М NaCl	390	42	1.8	9.2	1	1	1
ПСС-На в 0.2 М NaCl	375	109	1.44	7.5	1.25 (=D ₁ /D ₂) 1.23 (=s ₁ /s ₂)	~2	2.6
ПВФА в 0.2 М NaCl	397	174	1.11	4.45	1.62(=D ₁ /D ₃) 2.06(=s ₁ /s ₃)	~4 ~9	4.1

Подписи к рисункам

Рис. 1. Построения Хаггинса (1, 3) и Крэмера (2, 4) для фракций сополимеров N-винилформамида и стирол-4-сульфоната натрия 1 (1. 2) и 6 (3. 4) в 0.1 М NaCl. Шкалы I и II оси x относятся к сополимерам 1 и 6 соответственно. 1, 3 – некорректированное (а) и корректированное построение Хаггинса (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Рис. 2. Зависимости логарифма относительной вязкости $\ln\eta_r$ от степени разбавления $c[\eta]$ для сополимеров N-винилформамида и стирол-4-сульфоната натрия (16 мол.%) (1), сополимера N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (16 мол.%) (2), полистирол-4-сульфоната натрия (3); 4 – граница раздела гидрофильной и гидрофобной областей, соответствующая условию ($\ln\eta_r = c[\eta], k'' = 0$).

Рис. 3. Зависимость величины $[\eta]M_L$ от контурной длины макромолекулы L в двойных логарифмических координатах для молекул сополимера N-винилформамида и стирол-4-сульфоната натрия в 0.1 М NaCl (точки 1, прямая 1), гомополимеров N-винилформамида в 0.1М NaCl (2) и стирол-4-сульфоната натрия в 0.2 М NaCl (3). Линии соответствуют областям разных конформационных состояний макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schandock F., Riber C.F., Röcker A., Müller J. A., Harms M., Gajda P., Zuwala K., Andersen A.H.F., Løvschall K.B., Tolstrup M., Kreppel F., Münch J., Alexander N. Zelikin A.N. // *Adv. Health. Mat.* 2017. V. 6. № 23. P. 1700748 (1–14).
2. Kirsh Y.E. // *Water Soluble Poly-N-Vinylamides: Synthesis and Physicochemical Properties.* Chichester: Wiley, 1998.
3. Panarin E.F., Nesterova N.A., Gavrilova I.I., Ivanova N.P., Belokhvostova A.T., Potapenkova L.S. // *Pharm. Chem. J.* 2011. № 44. P. 528.
4. Marhefka J.N., Marascalco P.J., Chapman T.M., Russell A.J., Kameneva M.V. // *Biomacromolecules.* 2006. № 7. P. 1597.
5. Badesso R.J., Pinschmidt R.K., Sagi D. // *J. Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Eng.* 1993. V. 69. P. 251.
6. Панарин Е.Ф., Фишер А.И., Нестерова Н.А., Штро А.А., Добродумов А.В., Гаврилова И.И., Манахов В.А., Некрасова Т.Н. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2022. № 11. С. 2352.
7. Контаров Н. А., Ермакова А. А., Гребенкина Н. С., Юминова Н. В., Зверев В. В. // *Вопр. вирусологии.* 2015. Т. 60. № 4. С. 5.
8. Anderson R.A., Feathergill K., Diao X., Cooper M., Kirkpatrick R., Spear P., Waller D.P., Chany C., Doncel G.F., Herold B., Zaneveld L. J. // *J. Androl.* 2000. V. 21. № 6. P. 862.

9. *Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И.* // Полимеры – носители биологически активных веществ. СПб: НОП “Профессия”, 2014.
10. *Yusa Sh.* // *Int. J. Polym. Sci.* 2012. P. 609767 (1–10).
11. *Li L., Raghupathi K., Song C., Prasad P., Thayumanavan S.* // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 13417.
12. *Matsumoto K., Terashima T., Sugita T., Takenaka M., Sawamoto M.* // *Macromolecules.* 2016. V. 49. № 20. P. 7917.
13. *McCormick C.L., Bock J., Schulz D.N.* // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.* New York: Wiley, 1989.
14. *Dubin P., Bock J., Davies R.M., Schulz D.N., Thies C.* // *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology.* Berlin: Springer, 1994.
15. *Glass J.E.* // *Adv. Chem. Ser.* Washington: Am. Chem. Soc, 1989. V. 223.
16. *Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 8. P. 1670.
17. *Fineman M., Ross S.D.* // *J. Polym. Sci.* 1950. V. 5. № 2. P. 259.
18. *Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянц.* М: Сов. энциклопедия, 1983.
19. *Schuck P.* // *Biophys. J.* 2000. V. 78. № 3. P. 1606.
20. *Tsvetkov V.N.* // *Rigid–Chain Polymers: Hydrodynamic and Optical Properties in Solution.* New York: Plenum Press, 1989.

21. *Lavrenko V.P., Gubarev A.S., Lavrenko P.N., Okatova O.V., Pavlov G.M., Panarin E.F. // Ind. Lab. Mater. Diagnostics. 2013. V. 79. № 7. Pt 1. P. 33.*
22. *Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Y. // Structure of Macromolecules in Solution. Boston: National Lending Library for Science and Technology, 1971.*
23. *Pavlov G.M., Okatova O.V., Mikhailova A.V., Ulyanova N.N., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // Macromol. Biosci. 2010. V. 10. № 7. P. 790.*
24. *Pavlov G.M., Okatova O.V., Gubarev A.S., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // Macromolecules. 2014. V. 47. № 8. P. 2748.*
25. *Pavlov G.M., Gosteva A.A. // Polymer Science A. 2022. V. 64. № 6. P. 586.*
26. *Gosteva A.A., Gubarev A.S., Dommes O.A., Okatova O.V., Pavlov G.M. // Polymers. 2023. V. 15. P. 961.*
27. *Dommes O.A., Okatova O.V., Kostina A.A., Gavrilova I.I., Panarin E.F., Pavlov G.M. // Polymer Science C. 2017. V. 59. № 1. P. 125.*
28. *Pavlov G.M., Korneeva E.V., Ebel C., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Panarin E.F., // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 10. P. 1063.*
29. *Pavlov G.M. // Eur. Phys. J. E. 2007. V. 22. № 2. P. 71.*
30. *Sato T. // Polymers. 2018. V. 10. № 1. P. 73.*
31. *Liu H., Feng Y. // Macromol. Chem. Phys. 2018. V. 219. № 8. P. 1700558.*
32. *Prasser Q., Fuhs T., Neubert R., Brendler E., Vogt C., Mertens F., Plamper F.A. // ACS Appl. Mat. Int. 2023.*
33. *Hirose E., Iwamoto Y., Norisuye T. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 8629.*

34. *Takahashi A., Kato T., Nagasawa M.* // *J. Phys. Chem.* 1967. V. 71. P. 2001.
35. *Pavlov G. M.* // *Encyclopedia of Biophysics.* / Ed. by G. Roberts, A. Watts.
Second ed. Berlin; Heidelberg: Springer, 2020.

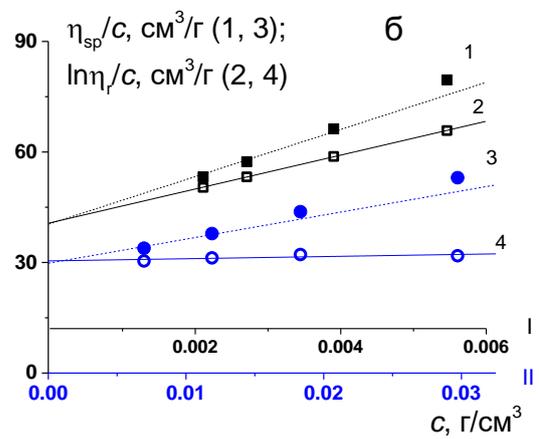
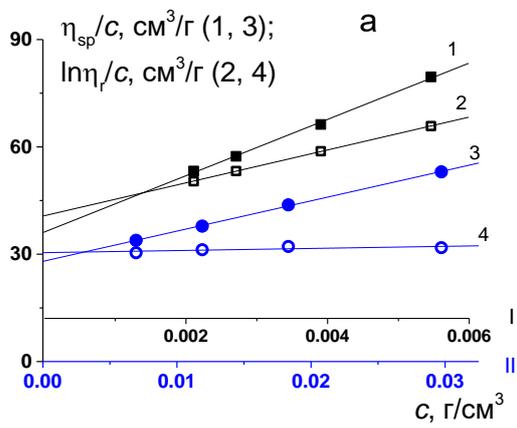


Рис. 1.

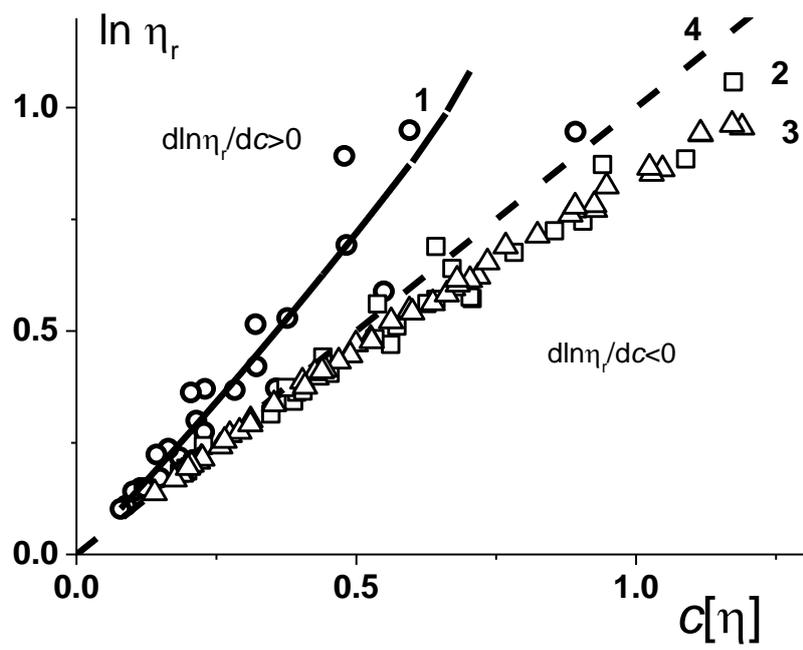


Рис. 2.

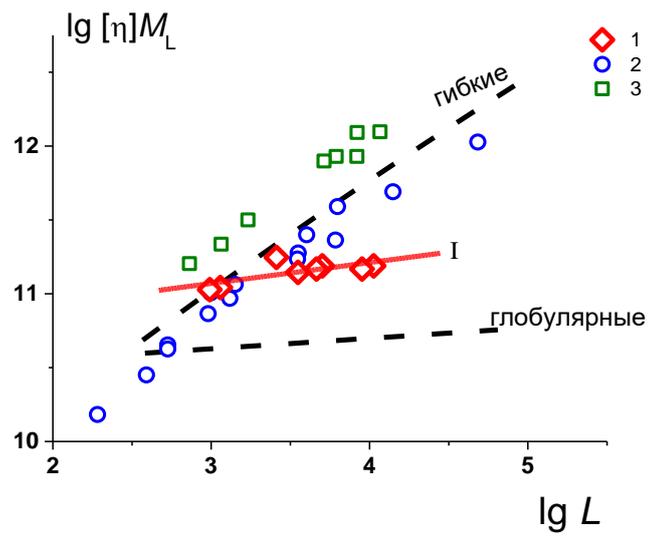


Рис. 3.