

## ОБЗОРЫ

УДК 66.095.26:666.9.017:539.21

**ОСОБЕННОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ В РАСТВОРЕ****Н.В. Куцевол<sup>1</sup>, Т.Н. Безуглая<sup>1</sup>, Н.Ю. Безуглый<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

E-mail: nikolay\_bezugliy@ukr.net

<sup>2</sup>Технологический университет Каунаса, Литва

Статья поступила 9 апреля 2013 г.

С доработки — 14 июня 2013 г.

Обзор посвящен синтезу и свойствам разветвленных полимерных структур контролируемой молекулярной архитектуры. В работе рассмотрены основные пути получения разветвленных макромолекул, проанализированы и обобщены результаты как теоретических расчетов, так и экспериментальных исследований структуры и особенностей поведения в растворе указанных систем. Отмечена перспективность использования разветвленных полимерных систем как альтернатива линейным системам.

**Ключевые слова:** разветвленные полимеры, молекулярная архитектура, дендримеры, звездообразные сополимеры.

**ВВЕДЕНИЕ**

Перспективным направлением получения новых полимерных многофункциональных материалов является синтез сложных разветвленных высокомолекулярных систем. Уникальные физико-химические свойства таких полимеров обусловлены возможностью целенаправленного регулирования их структуры. Поведение разветвленных полимерных систем в растворе в значительной мере определяется параметрами исходной архитектуры макромолекул, такими как количество разветвлений, расстояние между ними, их длина, химическая природа компонентов сложной макромолекулы, определяющая гибкость макроцепей, их отклик на разнообразные внешние влияния (качество растворителя, температура и др.) [1]. Для разветвленных полиэлектролитов количество переменных параметров существенно увеличивается. Возможность контролируемых конформационных изменений, а соответственно, размера и компактности макромолекул, при изменении pH среды и ионной силы раствора обеспечивает новые возможности использования разветвленных полиэлектролитов, в том числе за счет внутри- либо межмолекулярной самоорганизации (образования внутри- и межмолекулярных пространственных структур).

Проводимые в последнее время теоретические [1–11] и экспериментальные [1, 12–16] исследования внутримолекулярной структуры разветвленных полимеров в растворе позволяют рассматривать их в качестве наноструктурированных полимерных систем [17–19], которые интересны не только как объекты фундаментальных исследований, но и как перспективные функциональные материалы.

**ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Разветвленные полимерные структуры могут быть образованы мономерными звеньями одной природы либо состоять из разных полимерных компонентов.

На сегодняшний день в литературе описаны следующие типы разветвленных полимеров:

1. *Полимеры со статистически разветвленными цепями* (макромолекулы могут быть слабо- или сильноразветвленными). Этот тип характеризуется числом разветвлений и средней молекулярной массой "ветвей". Структура таких полимеров определяется кинетикой реакции передачи цепи через полимер (например, при радикальной полимеризации этилена или винилацетата).

2. *Гребнеобразные полимеры* образуются в том случае, если боковые ответвления (даже очень длинные) присоединены к основной цепи более или менее регулярно. Обычно функциональность ( $f$ ) узловых точек равна трем, хотя встречаются полимеры с  $f = 4$  (или 6) [20]. Гребнеобразные полимерные молекулы с большой плотностью боковых ответвлений в современной научной литературе рассматриваются физиками-теоретиками как "цилиндрические щетки" [21—26].

3. *Звездообразные полимеры* — разветвленные макромолекулы, в которых "лучи" выходят из одного центра. При этом считают, что длина "лучей" одинакова [20, 23]. В теоретических работах звездообразные полимеры рассматривают как "сферические щетки" [25, 27, 28].

4. *H-полимеры* образуются в том случае, когда к концевым группам основной цепи присоединены по две "ветки" одинаковой длины. H-полимерам по своей структуре подобны так называемые рот—рот-полимеры, в которых количество цепей на концах основной цепи больше чем две. Для характеристики таких полимеров добавляется еще один параметр — количество "веток" на концах основной цепи [20].

5. *Дендримеры* характеризуются звездообразной структурой (starburst), однако цепи, выходящие из центра, являются только первой генерацией и, разветвляясь в дальнейшем, порождают следующие уровни поколений. В некоторых работах дендримеры нерегулярного строения называют гиперразветвленными полимерами с топологией "нерегулярного дерева Кейли" [20, 27].

Оценка влияния исходной архитектуры макромолекул на физико-химические свойства разветвленного полимера базируется на определении особенностей внутримолекулярной структуры изолированных макромолекул [28]. Экспериментальные исследования поведения макромолекул в разбавленных растворах в комплексе с теоретическими представлениями могут способствовать целенаправленному синтезу разветвленных полимерных систем с заданными свойствами.

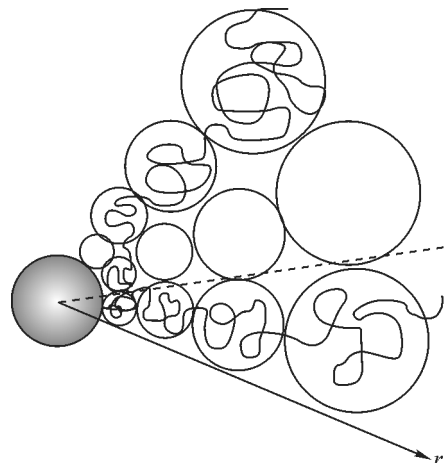
#### ОСОБЕННОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

В теоретических работах [27, 29] было показано, что в случае дендритов, многолучевых звезд или гребнеобразных полимеров с высокой плотностью разветвлений только периферийные фрагменты длинных гибких цепей могут проявлять близкую к гауссовой конформацию. В этих полимерах можно выделить ядро с развернутой конформацией цепей и малоподвижными звеньями и периферийную часть с гауссовой конформацией и подвижными звеньями. Такая неоднородность внутримолекулярной структуры влияет на величину отношения гидродинамического радиуса макромолекулы ( $R_h$ ) к ее радиусу инерции ( $R_g$ ):  $\rho = R_h/R_g$ . Этот параметр количественно характеризует среднюю плотность звеньев в полимерном клубке [20]. Например, для линейного полистирола  $\rho = 0,73—0,78$ , а для 50-лучевых звезд  $\rho = 1,043$  при молекулярной массе "ветки"  $1 \cdot 10^4$  и  $\rho = 0,971$  при молекулярной массе "ветки"  $2 \cdot 10^4$  [30].

В разветвленных макромолекулах с редкими разветвлениями, звездообразных полимерах с малым количеством лучей или H-полимерах все "ветки" характеризуются конформацией, приближенной к гауссовой, поскольку в них практически отсутствуют внутримолекулярные стерические ограничения.

Теоретические представления и моделирование поведения полимерных систем достаточно сложны, поэтому в большинстве опубликованных в последние годы теоретических работ для расчетов используются модельные системы сравнительно простого строения, в частности звездо-

Рис. 1. Схематическое изображение блоба [ 39 ]



образные и гребнеобразные полимеры [ 7—10, 19, 27, 31 ]. Теория сферических и цилиндрических полимерных щеток, которая описывает поведение полимерных цепей, привитых к определенной поверхности [ 3, 7, 8, 32 ], на сегодняшний день достаточно успешно применена к полимерным системам, в которых как поверхность рассматривается полимер-основа определенной гибкости и длины. При математическом моделировании таких систем учитывают химическую природу структурных элементов основной и привитых цепей разветвленного полимера (гидрофильность или гидрофобность), количество прививок и их длину (количество мономерных звеньев в привитых цепях), величину ядра сферической полимерной щетки либо длину полимера-основы цилиндрической щетки, термодинамическое качество растворителя и т.д. [ 8, 9 ].

Большинство реальных полимерных разветвленных систем значительно сложнее в сравнении с теоретическими моделями, поэтому апробация таких моделей обычно проводится на самых простых реальных системах. Для разветвленных систем самой простой экспериментальной моделью являются звездообразные полимеры, а также полимеры, соответствующие теоретической модели сферической полимерной щетки [ 9, 27, 28 ]. Для них проводят анализ таких макромолекулярных параметров, как гидродинамический радиус  $\langle R_h \rangle$ , радиус инерции  $\langle R_g \rangle$ , второй вириальный коэффициент  $A_2$ , характеристическая вязкость  $[\eta]$  и др. Фактически, в самой простой модели звездообразных разветвленных полимеров есть три переменных параметра: количество разветвлений (прививок), молекулярная масса привитых цепей и химическая природа полимера.

Для теоретических расчетов и предвидения свойств полимерных систем в зависимости от их структуры используют разные математические модели, в частности, модель случайного скручивания (random walk model), скейлинговую модель, а также модель самосогласованного поля, теорию графов и др. [ 3, 7, 10, 11, 33—38 ].

Разветвленные полимеры по сравнению с линейными являются более сложными для математического моделирования, причем даже самые простые из них — звездообразные структуры — характеризуются дополнительными факторами, обусловленными исходной архитектурой макромолекул. М. Daoud и J.P. Cotton [ 31 ], а также Т. Бирштейн и К. Жулина [ 10 ] применили к звездообразным полимерным структурам скейлинговую модель, которую разработал P.G. de Gennes [ 11 ] для линейных полимеров. В соответствии с этими представлениями, структура полимерной звезды состоит из трех областей: внутреннее ядро, подобное расплаву; средняя область, подобная концентрированному раствору; и внешняя область (внешний слой), подобная полуразведенному раствору. Полимерные "лучи" звездообразной структуры рассматриваются как последовательность сферических блобов, увеличивающихся в объеме. При этом внутри блоба каждый полимерный участок ведет себя как изолированный (рис. 1).

Поскольку объем, доступный для цепи, увеличивается с расстоянием  $r$  от центра звезды, объемная часть мономерных звеньев  $\rho(r)$  является спадающей функцией от  $r$ . Соответственно этому подходу, профиль плотности (объемной концентрации) мобильных полимерных цепей математически описывается следующей функцией:

$$\rho(r) = f^{(3\nu-1)/2\nu} \left( \frac{r}{a} \right)^{(3\nu-1)/\nu} \left( \frac{V}{a^3} \right)^{(1-2\nu)/\nu},$$

где  $f$  — функциональность или количество полимерных ответвлений (прививок);  $a$  — размер мономерного звена;  $\nu = 0,588$  (в хорошем растворителе) или  $\nu = 0,500$  (в  $\theta$ -растворителе);  $V$  — вытесненный объем (excluded volume interaction).

Приблизительная оценка этой зависимости в хорошем растворителе:  $\rho(r) \sim f^{0,65} \cdot r^{-1,30}$ . Таким образом, количество "лучей" (или прививок) прямо влияет на внутримолекулярную структуру макромолекулы. Было показано, что при увеличении количества лучей от 3 до 270 в звездообразной макромолекуле ее компактность увеличивается настолько, что макромолекула будет напоминать твердую сферическую структуру, а конформация привитых цепей изменится от статистической до максимально вытянутой [ 8, 39—42 ].

При моделировании систем, в которых прививка проводится на гибкую полимерную основу, было показано, что при увеличении количества прививок макромолекула основы приобретает более развернутую конформацию, что приводит к увеличению  $\langle R_g^2 \rangle$  [ 27 ]. Однако, если длина привитых цепей значительно превышает размер полимерной основы, на которую производится прививка, эффект увеличения  $\langle R_g^2 \rangle$  при увеличении количества прививок практически нивелируется.

Согласно скейлинговой теории, в хорошем растворителе среднеквадратический радиус макромолекулы (расстояние от центра "звезды" до конца "луча") и радиус инерции соотносятся как  $\langle R^2 \rangle \sim \langle R_g^2 \rangle \sim n^{1,18} \cdot f^{0,41}$ , а при  $T_\theta$  (в  $\theta$ -условиях)  $\langle R^2 \rangle \sim n \cdot f^{0,50}$ . Однако экспериментально было показано, что в  $\theta$ -условиях показатель  $f$  значительно меньший (0,31), поэтому сделан вывод о том, что скейлинговый режим для  $\theta$ -растворителя может быть достигнут только при очень больших значениях  $f$ .

Для проверки представлений скейлингового подхода и определения других свойств звездообразных полимеров, в том числе структурного фактора в очень разбавленных растворах, было применено компьютерное моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики [ 37, 43—45 ]. Показано [ 46 ], что существует корреляция между экспериментальными и теоретическими работами.

При моделировании конформации гибких полимерных цепей, привитых на твердую поверхность, теоретические расчеты показали [ 4, 8, 32 ], что расстояние между прививками (или параметр  $N$  — количество мономерных звеньев между прививками) определяет конформацию полимерных цепей. Если прививки расположены достаточно редко, то цепи образуют неперекрывающиеся клубки. Каждая привитая цепь в таких условиях принимает форму сферы с радиусом, соответствующим радиусу Флори для клубка в хорошем растворителе:

$$R_F = n^{3/2} \cdot a,$$

где  $a$  — размер мономерного звена;  $n$  — количество мономерных звеньев в привитой цепи.

Привитые цепи не перекрываются если:

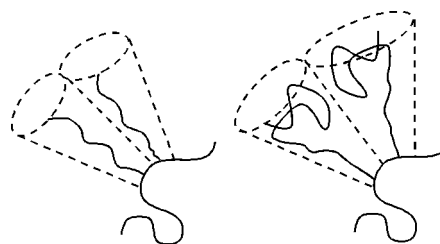
$$Na^{-2} R_F^2 < 1 \quad \text{или} \quad N < n^{-6/5}.$$

При увеличении количества прививок или при уменьшении количества мономерных звеньев между прививками (увеличении параметра  $N$ ) цепи принимают все более вытянутую конформацию [ 8 ].

В работе [ 47 ] эти теоретические представления были подтверждены экспериментально для полимерных систем, полученных в результате прививки полиакриламидных цепей на полисахаридную основу. Методом малоуглового рентгеновского рассеивания, который дает возможность оценить локальную структуру полимерных цепей в растворе, показано, что при уменьшении расстояния между прививками гибкие полиакриламидные цепи принимают вытянутую конформацию, так называемую "червякообразную" (worm-like), не изменяющуюся при удалении от точки прививки. При увеличении расстояния между прививками реализуются два типа конформации: приближенная к статистическому клубку на значительном расстоянии от основы и более вытянутая около точки прививки. Такая конформация называется "грибообразной" (mushrooms) (рис. 2).

Конформация макромолекул определяет компактность макроклубков в растворе. Компактность разветвленных звездообразных полимеров количественно можно оценить по параметру

Рис. 2. Схематическое изображение фрагментов сополимеров с разными расстояниями между прививками [ 47 ]



$R_g^2/M_w$  [ 8, 47, 48 ]. Чем больше значение  $R_g^2/M_w$ , тем меньше компактность макромолекулярного клубка.

В теоретических работах показано, что компактность разветвленных полимерных систем, в частности полимерных щеток, выше по сравнению с линейными полимерами-аналогами [ 2, 4, 13, 26, 27 ] и зависит от расстояния между прививками и конформации привитых цепей. В работе [ 48 ] при исследовании систем, соответствующих теоретической модели сферической полимерной щетки, экспериментально подтверждены теоретические представления. Показано, что компактность макромолекулярного клубка (значение  $R_g^2/M_w$ ) звездообразных сополимеров декстран-полиакриламид определяется исходной архитектурой макромолекул — расстоянием между прививками и длиной привитых полиакриламидных цепей.

Отдельным классом разветвленных высокомолекулярных соединений являются полимерные цилиндрические щетки, особенность которых состоит в том, что основная цепь, к которой привиты боковые цепи, значительно длиннее по сравнению с последними [ 9, 25 ]. Внутримолекулярная структура полимерных цилиндрических щеток главным образом зависит от расстояния между прививками. Сильно разветвленные щетки характеризуются очень компактной структурой по сравнению с линейными аналогами. Основная цепь становится все более жесткой и распрямленной при увеличении количества боковых ответвлений. Однако в соответствии с экспериментальными данными невозможно достичь полного выпрямления основной цепи при граничном увеличении количества прививок, как это было предсказано в теоретических работах. В работе [ 25 ] показано, что в цилиндрических щетках с длинными привитыми неионогенными цепями и полиэлектролитной основой увеличение количества привитых цепей обуславливает экранирование заряда основной цепи, что приводит к ее свертыванию и, соответственно, уменьшению размеров макромолекулярного клубка.

Для разветвленных полиэлектролитов (ПЭ) количество переменных параметров, влияющих на структуру полимера в растворе, увеличивается. Конформация макромолекулы ПЭ изменяется под влиянием pH, ионной силы раствора, заряда противоиона и др.

Значительное влияние на внутримолекулярную структуру полиэлектролитов имеют внутримолекулярные электростатические взаимодействия. Наличие в растворе небольших по размерам противоионов способствует частичному экранированию кулоновских взаимодействий. Впервые влияние распределения заряда на полимерных цепях и локализации противоионов в растворе было исследовано в условиях конденсации Меннинга [ 49 ]. В разбавленных растворах разветвленных ПЭ, не содержащих добавленных солей, распределение противоионов неоднородно [ 7, 50—58 ]. Подобно сильно заряженным коллоидным частицам, разветвленные ПЭ (звездообразные, дендримеры, гиперразветвленные, молекулярные и коллоидные ПЭ щетки) характеризуются высоким локальным электростатическим потенциалом [ 59 ]. В результате противоионы остаются в основном в непосредственной близости от макромолекулы (полииона). В отличие от классических твердофазных коллоидных частиц в разветвленных макромолекулах ПЭ объем, занимаемый мономерными звеньями в середине клубка, невелик, так что такие макроионы могут содержать значительное количество противоионов внутри молекулы. Переход противоионов в раствор затруднен за счет сильных кулоновских взаимодействий с разветвленными макромолекулами, характеризующимися высокой локальной концентрацией заряда на полимерной цепи. Противоионы, находящиеся внутри макроклубка, создают осмотическое давление, в результате чего цепи разветвленной макромолекулы могут распрямляться, образуя дополнительное пространство для противоионов. Соответственно, равновесная структура является результатом суперпозиции электростатических сил взаимодействия между цепями и осмотических сил [ 60 ].

Концепция локализации противоионов в коллоидных ПЭ щетках и звездообразных полиэлектролитах была подтверждена анализом распределения по Пуассону—Больцману [ 52, 53, 61, 62 ]. Очевидно, что локализация противоионов и осмотическое набухание макроионов могут быть смоделированы методами Монте-Карло [ 63 ] и молекулярной динамики [ 64—67 ]. Убедительные экспериментальные подтверждения влияния локализации противоионов были получены в результате измерения осмотического давления в разбавленных бессолевыми растворах звездообразных ПЭ [ 68 ] и коллоидных ПЭ щеток [ 69—71 ].

В теоретических работах [ 60, 72, 73 ] исследовано влияние изменения ионной силы раствора на поведение полимерных щеток, являющихся слабыми поликислотами. В таких макромолекулах локальное значение рН постепенно увеличивается при повышении концентрации добавленной соли, при этом избыточный электростатический потенциал уменьшается.

При увеличении степени ионизации мономерных звеньев в ПЭ увеличиваются размеры полимерной щетки. Показано [ 74—76 ], что основное влияние добавления соли состоит в уменьшении дифференциального осмотического давления, что приводит к уменьшению размера щетки. Таким образом, теория предусматривает немонотонный характер зависимости размеров ПЭ щеток от концентрации добавленной низкомолекулярной соли. Это позволяет рассматривать такие вещества, как новые так называемые "умные материалы" (smart-polymers).

Несмотря на прогресс в теории разветвленных полимерных систем, на сегодняшний день описано незначительное количество сравнительных экспериментальных исследований влияния архитектуры нелинейных макромолекул (неионогенных и ПЭ) на их внутримолекулярную структуру и функциональные свойства [ 14, 27, 35, 77, 78 ]. При этом, если для модельных полимерных семейств — полибутадиенов, полиизопренов, полистиролов и некоторых других водонерастворимых полимеров с функциональностью (количеством разветвлений от центрального ядра) от 2 до 270 — проведены аналитические теоретико-экспериментальные исследования [ 27 ], то водорастворимые разветвленные полимеры изучены недостаточно, что связано с определенными трудностями получения модельных полимеров, пригодных для экспериментального анализа взаимосвязи структура—свойства.

#### МЕТОДЫ СИНТЕЗА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Наилучшими модельными полимерами для проверки теоретических расчетов и предположений являются полимерные системы, полученные постадийным синтезом [ 27, 68, 79—84 ]. Сначала методом анионной полимеризации получают полимеры с узким молекулярно-массовым распределением. В дальнейшем постполимеризацией макромолекул анионных полимеров за счет активных концевых групп цепей синтезируют разветвленные полимеры с заранее определенным количеством прививок.

Системы, полученные методом радикальной полимеризации, обычно характеризуются широким молекулярно-массовым распределением, в них сложно точно контролировать количество прививок и их длину. Однако по целевым свойствам такие системы могут быть не хуже разветвленных образцов регулярного строения, а в результате низкой стоимости исходных веществ и простоты технологий синтеза — заметно более дешевыми. Разработка методов и методик контролируемой радикальной сополимеризации открывает перспективы получения новых функциональных материалов контролируемой внутримолекулярной архитектуры при умеренных затратах на их производство [ 85—87 ].

Одним из основных типов разветвленных макромолекул, привлекающих внимание исследователей, являются разветвленные сополимеры. Этот класс макромолекул характеризуется наличием двух структурных элементов: основной цепи и присоединенных к ней боковых цепей.

На сегодняшний день детально описаны три наиболее распространенных метода синтеза привитых сополимеров [ 1, 26, 84—94 ]:

1. Прививка предварительно синтезированных цепей к основной цепи (grafting onto метод). Места развилки образуются в результате химической модификации звеньев основной цепи либо при сополимеризации с мономерами.

Преимуществом такого метода является возможность предварительного определения молекулярной массы основной и боковых цепей, точного определения количества прививок. К недостаткам относят невозможность контроля последовательности точек прививки вдоль основной цепи (статистическое распределение). Кроме того, значительный размер полимерных цепей практически исключает возможность получения звездообразных структур или структур, отвечающих классической теоретической модели сферических полимерных щеток.

2. Так называемый макромономерный синтез (grafting through метод) состоит из двух последовательных этапов: синтеза макромономеров (боковых цепей) и мономеров, формирующих основную цепь. Данный метод позволяет получить сополимеры с большим и достаточно близким по значению расстоянием между прививками. Недостатком этого метода является полидисперсность, обусловленная разной длиной основной цепи.

3. Третий метод предусматривает формирование активных центров вдоль активной цепи (синтез макроинициатора) и рост боковых цепей из этих центров путем полимеризации мономеров (grafting from метод). Этим способом синтеза можно получить значительное количество разветвлений (прививок) и достаточно равномерное распределение их вдоль основной цепи, к которой проводится прививка. Недостатком данного метода считают невозможность прямого определения размеров боковых цепей, однако в работах [95—97] молекулярную массу (ММ) боковых цепей определили после химической деструкции основной цепи сополимера.

Инициирование радикальной привитой полимеризации, являющееся наиболее распространенным на сегодняшний день методом среди grafting from, проводят, используя облучение реакционной смеси, разлагая предварительно введенные в основную цепь функциональные группы (пероксидные, эпоксидные, диазо- и др.), окисляя основную цепь с образованием радикалов [95, 98—104].

Синтез разветвленных полимеров методом облучения реакционной смеси хотя и достаточно широко распространен [98, 105, 106], однако характеризуется значительным количеством недостатков, например, может сопровождаться деструкцией основной цепи либо сшиванием макромолекул. В таких условиях достаточно сложно контролировать длину и количество прививок в синтезированном сополимере, поскольку радикалы возникают не в точно определенных местах, а в соответствии с теорией вероятности [98]. Кроме этого, синтезированный продукт содержит значительное количество гомополимера. Например, при прививке полиакриламида на полипропилен с использованием разных доз и времени действия  $\gamma$ -излучения было установлено, что в результате синтеза во всех случаях продукт содержит значительные количества гомополимера [107].

Метод получения разветвленных систем путем введения функциональных групп в основную цепь является более перспективным в сравнении с методом облучения, однако требует дополнительной стадии приготовления основной цепи, что зачастую является нежелательным усложнением технологического процесса. При функционализации основной цепи двойными связями, расположенными в определенном порядке, можно получить разветвленный сополимер с заранее определенным характером распределения прививок [108].

При использовании окислительно-восстановительных систем для проведения привитой сополимеризации наиболее часто в качестве окислителей применяют персульфаты калия, аммония, соли металлов переменной валентности, например, соли Fe(III), Co(III), V(V) и Ce(IV) [100, 109, 110]. В роли восстановителя выступает полимер-основа, на который проводят прививку, например, хитозан, целлюлоза, поливиниловый спирт и др. [111—114].

В отличие от других окислителей использование металлов переменной валентности для инициирования привитой сополимеризации обеспечивает образование радикалов непосредственно на цепи макромолекул полимера-основы. Особенностью инициирования полимеризации солями ванадия(V) является необходимость предварительного введения в полимер-основу легко окисляемых групп в связи с низким окислительно-восстановительным потенциалом [114]. Соли кобальта(III) среди соединений металлов переменной валентности характеризуются самым высоким окислительно-восстановительным потенциалом, однако в процессе сополимеризации

они могут также инициировать гомополимеризацию, например, виниловых мономеров [115], либо приводить к деструкции основной цепи полисахаридов [115—118].

На сегодняшний день наиболее перспективными для инициирования привитой сополимеризации считают соли церия(IV), поскольку при их использовании практически не наблюдается гомополимеризация мономера [119—127].

#### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Возможность целенаправленного синтеза разветвленных структур позволяет рассматривать полимеры нелинейного строения как перспективные функциональные материалы, способные заменить традиционные линейные полимеры.

Структура макромолекул нелинейного строения имеет особенное значение в нанотехнологиях, где полимеры используются как стабилизаторы дисперсий, полимерные подложки для синтеза высокопористых материалов, матрицы синтеза наночастиц и т.д.

Специфические свойства металлов в ультрадисперсном состоянии (с размерами частиц 1—100 нм) открывают возможности для создания новых высокоэффективных катализаторов, сенсорных систем, препаратов с высокой биологической активностью [128—132]. На сегодняшний день для *in situ* синтеза наночастиц металлов и стабилизации наносистем используются полимеры линейного строения [133—136], однако встречаются работы, в которых показано, что разветвленные сополимеры являются более эффективными, поскольку на стабилизирующее действие влияет не только природа функциональных групп полимерной цепи, но и их пространственное распределение, т.е. архитектура макромолекул [137]. Использование разветвленных полимеров в качестве нанореакторов позволяет получить частички определенных размеров и морфологии.

При использовании полимеров в качестве носителей нанокатализаторов или компонентов каталитических наносистем наряду с возможностью стабилизации наночастиц металлов существует уникальная возможность обеспечения специфического окружения каталитических центров, что позволяет комбинировать преимущества как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Наноструктурированные полимеры, в том числе разветвленные полиэлектролиты и амфифильные блок-сополимеры, считаются на сегодняшний день самыми эффективными при создании нанокаталитических систем [128, 138, 139].

Использование полимеров в современных технологиях с применением соединений переходных металлов с высокомолекулярными соединениями во многом определяется стабильностью в них связей полимер—металл [140]. Эти связи появляются за счет образования системы ионных (либо ковалентных) и координационных взаимодействий между ионами металлов и определенными функциональными группами полимера с образованием новой системы — макромолекулярного металлокомплекса. В работе [141] исследовано комплексообразование в растворе разветвленных сополимеров полиакриламид—полиакриловая кислота с ионами  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  при pH 5 и 7 с исследованием показателей связывания методом ультрафильтрации. Показано, что образуются стабильные комплексы с полностью насыщенной внутренней координационной сферой. Констатировано, что в случае использования разветвленных сополимеров удержание вышеперечисленных металлов на мембране лучше по сравнению с линейной полиакриловой кислотой и составляет 70—85 %.

Особенности внутримолекулярной структуры разветвленных макромолекул в растворе обеспечивают перспективность их использования в процессах водоочистки [95, 142, 143]. Показано, что разветвленные полиакриламидные флокулянты заметно более эффективны в сравнении с их линейными аналогами, широко используемыми в наше время. В работах [144—149] исследована флокуляционная активность разветвленных сополимеров, полученных прививкой полиакриламидных цепей на декстран, сульфодекстран, гуаровую смолу, карбоксиметилцеллюлозу, крахмал, и установлено, что флокулянты, характеризующиеся сложной структурой, особенно эффективны при флокуляции полидисперсных систем, в том числе при очистке природных и технологических вод.



Известно, что в случае, когда частичка дисперсной фазы заметно меньше по размерам в сравнении с макромолекулой флокулянта, процесс флокуляции имеет определенные особенности. В работах [ 144, 147 ] показано, что основную роль при взаимодействии макромолекул с мелкими частичками дисперсии играют именно свойства макромолекул, а не поверхность дисперсной фазы. Процесс такого взаимодействия можно рассматривать как адсорбцию маленькой частички на полимерную цепь. Очевидно, что в этом случае особое значение имеет исходная архитектура полимера и доступность его функциональных групп. В разветвленных полимерах вследствие компактности макромолекул локальная концентрация функциональных групп значительно выше, чем у линейного полимера, соответственно такие системы более эффективны при флокуляции дисперсий с большим содержанием дисперсной фазы.

В работах [ 28, 148 ] показано, что для разветвленных звездообразных систем декстран—полиакриламид, соответствующих модели сферической полимерной щетки, на скорость осаждения каолина, плотность осадка, а также на осветление супернатанта влияет не только размер макромолекулы полимера—флокулянта, но и его внутримолекулярная структура. При увеличении компактности разветвленной макромолекулы (т.е. при уменьшении величины фактора компактности  $R_h^2/M_w$ ) уменьшается влияние размеров макромолекулярного клубка на параметры процесса флокуляции [ 149 ].

В работе [ 150 ] показано, что в процессах нефтеотдачи разветвленные, привитые на крахмал сополимеры акриламида и его производных являются более эффективными в сравнении с линейным гидролизированным полиакриламидом и могут применяться для увеличения нефтеотдачи пластов за счет повышенной термостабильности и устойчивости к статическому напряжению смещения.

Разветвленные полимерные системы с щеткообразной структурой, в особенности щетки-полиэлектролиты, могут использоваться для синтеза "умных" ("smart") материалов, свойства которых резко изменяются под действием внешних факторов [ 21, 151 ]. Такие полимеры находят применение при создании терапевтических препаратов пролонгированного действия [ 152 ], наноконтейнеров для транспортирования и введения водорастворимых лекарств [ 152, 153 ], для транспортировки ДНК в генной инженерии [ 154 ] как материалы с высокой степенью набухания [ 99 ].

Объединение в одной макромолекуле фрагментов с разными гидрофильно-гидрофобными свойствами позволяет получать разветвленные полимерные системы, способные самоорганизовываться. При определенных условиях такие системы образуют унимолекулярные мицеллы [ 152, 155—157 ]. Такие мицеллы чувствительны к изменениям температуры, разбавлению, флуктуациям концентраций солей, влиянию механических факторов, что позволяет использовать их контролируемо. Указанные системы являются перспективными для применения в медицине и биотехнологиях.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разветвленные полимерные системы за счет структурных особенностей и управляемости внутримолекулярной структуры представляют собой и интересные объекты фундаментальных исследований, и перспективные функциональные материалы нового поколения. Такие системы характеризуются более компактной структурой и, соответственно, более высокой локальной концентрацией функциональных групп в сравнении с линейными аналогами близкой молекулярной массы. Исследования последних лет продемонстрировали эффективность их использования в качестве селективных мембран, сорбентов, способных избирательно иммобилизовать ионы металлов, нанореакторов для формирования и стабилизации наночастичек, регуляторов стабильности дисперсных систем, структурообразователей почвы, материалов биомедицинского назначения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потемкин И.И., Палюлин В.В. // Высокомогл. соед. Сер. А. – 2009. – **51**, № 2. – С. 163.
2. Klushin L.I., Birshstein T.M., Amoskov V.V. // Macromol. – 2001. – **34**. – P. 4739.
3. Mercurieva A.A., Birshstein T.M., Zhulina E.B. et al. // Macromol. – 2002. – **35**. – P. 4739.
4. Бирштейн Т.М., Амосков В.М. // Высокомогл. соед. – 2000. – **42**, № 12. – С. 2286.
5. Amoskov V.V., Birshstein T.M. // Macromol. – 2001. – **34**. – P. 5331.
6. Leemakers F.A.M., Zhulina E.B., van Male A.A. et al. // Langmuir. – 2001. – **17**. – P. 4459.
7. Borisov O.V., Daoud M. // Macromol. – 2001. – **34**, N 23. – P. 8286.
8. De Gennes P.G. // Macromol. – 1980. – **13**, N 5. – P. 1069.
9. Бирштейн Т.М. // СОЖ. – 1999. – **5**, № 42. – С. 42.
10. Birshstein T.M., Zhulina E.B. // Polymer. – 1984. – **25**. – P. 1453.
11. De Gennes P.G. In: Scalling Concepts in Polymer Physics. – N.Y.: Cornell University Press, Ithaca, 1979.
12. Widawski G., Rawiso M., Francois B. // Nature. – 1994. – **369**. – P. 387.
13. Heinrich M., Rawiso M., Zilliox J.G. et al. // Eur. Phys. J. – 2001. – **E4**. – P. 131.
14. Rawiso M. // J. Phys. – 1999. – **IV 9**. – P. 1.
15. Gaborieau M., Castignolles P. // Anal. Bioanal. Chem. – 2011. – **399**. – P. 1413.
16. Hamtouda B. // J. Macromol. Sci. – 2010. – **50**. – P. 14.
17. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 5. – С. 542.
18. Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. – 2006. – **48**, № 3. – С. 1531.
19. Ishizu K., Tsubaki K., Mori A., Uchida S. // Prog. Polym. Sci. – 2003. – **28**. – P. 27.
20. Иржак В.И. // Успехи химии. – 2006. – **75**, № 10. – С. 1018.
21. Ballauf M., Borisov O. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2006. – **11**. – P. 316.
22. Neelov I.M., Borisov O.V., Binder K. // Macromol. Theor. and Sim. – 1998. – **7**, N 1. – P. 141.
23. Xenidou M., Hadjichristidis N. // Macromol. – 1998. – **31**, Iss. 17. – P. 5690.
24. Uhrig D., Mays J.W. // Macromol. – 2002. – **35**, Iss. 19. – P. 7182.
25. Куцевол Н.В., Мельник Н.П., Алексеев О.М., Сэзова Т.Г. // Полімерний журнал. – 2009. – **31**, № 2. – С. 73.
26. Zhang M., Alex H., Müller E. // Highlight. – 2005. – **43**. – P. 3461.
27. Grest G.S., Fetters L.J., Huang J.S. // Advanced in Chemical Physics. I. Prigogine and Stuart A. Rice. – Fhon Willey & Sons Inc. – 1996. – **XCIV**. – P. 67.
28. Куцевол Н.В., Сушко Р.С., Мельник Н.П. и др. // Полімерний журнал. – 2007. – **4**. – С. 297.
29. Murat M., Grest G.S. // Macromol. – 1996. – **29**. – P. 1278.
30. Kharchenko S.B., Kannan R.M. // Macromol. – 2003. – **36**. – P. 399.
31. Daoud M., Cotton J.P. // J. Phys. (Paris). – 1982. – **43**. – P. 531.
32. Alexander S. // J. Phys. (Paris). – 1977. – **38**. – P. 983.
33. Janssen H.-K., Stanull O. // Let. J. Expl. Front. Phys. – 2010. – **90**. – P. 46003.
34. Wolterink K., van Male J., Daoud M. et al. // Macromol. – 2003. – **36**. – P. 6624.
35. Bonchev D., Markel E.J., Dekmezian A.H. // Polymer. – 2002. – **43**. – P. 203.
36. Scheutjens J.M.H.M., Fler G.J. // J. Phys. Chem. – 1980. – **84**, N 2. – P. 178.
37. Ramirez-Santiago G., Mendoza C.I. // Physica A. – 2007. – **386**. – P. 659.
38. Белов В.В., Воробьев Е.М., Шаталов В.Е. Теория графов. – М.: Высш. школа, 1976.
39. Borisov O.V., Zhulina E.B., Leemakers F.A.M. et al. // Adv. Polym. Sci. – 2011. – **241**. – P. 1.
40. Bauer B.J., Fetters L.J. // Rubber Chem. Tech. – 1978. – **51**. – P. 406.
41. Morton M., Helminiak T., Gadkary S., Bueche F. // J. Polym. Sci. – 1962. – **57**, Iss. 165. – P. 471.
42. Roovers J., Bywater S. // Macromol. – 1972. – **5**. – P. 385.
43. Košovan P., Kuldova J., Limpouchova Z. et al. // Soft Matter. – 2010. – **6**. – P. 1872.
44. Patti A. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – **360**. – P. 81.
45. Nandi M.M., Zifferev G. // Macromol. Theol. and Simul. – 2010. – **20**, Iss. 8. – P. 675.
46. Grest G.S., Murat M. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science. / K. Binder. – Oxford: Clarendon Press, 1995.
47. Kutsevol N., Guenet J.M., Melnyk N. et al. // Polymer. – 2006. – **47**. – P. 2061.
48. Куцевол Н.В., Безуглий М.Ю., Колендо О.Ю., Мельник Н.П. // Полімерний журнал. – 2010. – **32**, № 2. – С. 158.
49. Manning G. // J. Chem. Phys. – 1969. – **51**. – P. 934.
50. Pincus P. // Macromol. – 1991. – **24**. – P. 2912.
51. Borisov O.V. // J. Phys. II (France). – 1996. – **6**, N 1. – P. 1.
52. Borisov O.V., Zhulina E.B. // Europ. Phys. J. – 1998. – **4**, Iss. 2. – P. 205.
53. Wolterink K., Leemakers F.A.M., Fler G.J. et al. // Macromol. – 1999. – **32**, N 7. – P. 2365.
54. Wolterink K., van Male J., Cohen Stuart M.A. et al. // Macromol. – 2002. – **35**. – P. 9176.
55. Borisov O.V., Vilgis T.A. // Europhys. Lett. – 1996. – **35**, N 5. – P. 327.

56. Wolterink K., van Male J., Daoud M., Borisov O.V. // *Macromol.* – 2003. – **36**. – P. 6624.
57. Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikawa K. // *Macromol.* – 1997. – **30**. – P. 3383.
58. Levin Y., Diehl A., Fernandez-Nieves A., Fernandez-Barbero A. // *Phys. Rev. E.* – 2002. – **65**. – P. 036143.
59. Alexander S., Chaikin P.M., Grant P. et al. // *J. Chem. Phys.* – 1984. – **11**. – P. 5776.
60. Ballauff M., Borisov O. // *Current Opinion in Coll. & Int. Sci.* – 2006. – **11**. – P. 316.
61. Leermakers F.A.M., Ballauff M., Borisov O.V. // *Langmuir.* – 2008. – **24**, Iss. 18. – P. 10026.
62. Santangelo C.D., Lau A.W.C. // *Eur. Phys. J. E.* – 2004. – **13**. – P. 335.
63. Roger M., Guenoun P., Muller F. et al. // *Eur. Phys. J. E.* – 2002. – **9**. – P. 313.
64. Jusufi A., Likos C.N., Lowen H. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – **116**. – P. 11011.
65. Jusufi A., Likos C.N., Ballauff M. // *J. Colloid. Polym. Sci.* – 2004. – **282**. – P. 910.
66. Mei Y., Hoffman M., Ballauff M., Jusufi A. // *Phys. Rev. E.* – 2008. – **77**. – P. 031805.
67. Sandberg D.J., Carillo J.Y., Dobrynin A.V. // *Langmuir.* – 2007. – **23**. – P. 12716.
68. Plamper F.A., Becker H., Lanzendörfer M. et al. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2005. – **206**, Iss. 18. – P. 1813.
69. Ballauff M. // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – **32**. – P. 1135.
70. Guo X., Ballauff M. // *Phys. Rev. E.* – 2001. – **64**. – P. 015406.
71. Mei Y., Ballauff M. // *Eur. Phys. J. E.* – 2005. – **16**. – P. 341.
72. Zhulina E.B., Birshtein T.M., Borisov O.V. // *Macromol.* – 1995. – **28**. – P. 1491.
73. Lyatskaya Yu.V., Leermakers F.A.M., Fleer G.J. et al. // *Macromol.* – 1995. – **28**. – P. 3562.
74. Ross R., Pincus P. // *Macromol.* – 1992. – **25**. – P. 2177.
75. Zhulina E.B., Borisov O.V. // *Macromol.* – 1996. – **29**. – P. 2618.
76. Zhulina E.B., Birshtein T.M., Borisov O.V. // *Soft Matter.* – 2006. – **20**. – P. 243.
77. Mattice W.L., Helfer C.A. // *Polymer.* – 2005. – **46**. – P. 2389.
78. Heinrich M., Rawiso M., Zilliox J.G. et al. // *Eur. Polym. J.* – 2001. – **E4**. – P. 131.
79. Hirao A., Hayashi M., Loykulnant S. et al. // *Prog. Polym. Sci.* – 2005. – **30**. – P. 111.
80. Higashihara T., Hayashi M., Hirao A. // *Prog. Polym. Sci.* – 2011. – **36**. – P. 323.
81. Hirao A., Yoo H.-S. // *Polymer J.* – 2001. – **43**. – P. 2.
82. Higashihara T., Sugiyama K., Yoo H.-S. et al. // *Macromol. Rapid Comm.* – 2010. – **31**. – P. 1031.
83. Mori H., Müller H.E.A. // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – **28**. – P. 1403.
84. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H. // *Chem. Rev.* – 2001. – **101**, N 12. – P. 3747.
85. Gao H., Matyjaszewski K. // *Prog. Polym. Sci.* – 2009. – **34**. – P. 317.
86. Blencowe A., Tan J.F., Goh T.K., Qiao G.G. // *Polymer.* – 2009. – **50**. – P. 5.
87. Flat J.-J. // *Polymer Degradat. Stability.* – 2007. – **92**. – P. 2278.
88. Liu S., Sen A. // *Macromol.* – 2001. – **34**, N 5. – P. 1529.
89. Lu J., Liang H., Li A., Cheng Q. // *Eur. Polym. J.* – 2000. – **40**, N 2. – P. 397.
90. Ji Young Chang, Phil Jeung Park, Man Jung Han // *Macromol.* – 2000. – **33**, Iss. 2. – P. 321.
91. Wang J.S., Matyjaszewski K. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – **117**, N 20. – P. 5614.
92. Beers K.L., Gaynor S.G., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., Moeller M. // *Macromol.* – 1998. – **31**, N 26. – P. 9413.
93. Borner H.G., Beers K., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., Moeller M. // *Macromol.* – 2001. – **34**, Iss. 13. – P. 4375.
94. Zhao B., Brittain W.J. // *Polim. Prog. Sci.* – 2000. – **25**. – P. 677.
95. Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Eremenko B.V., Syromyatnikov V.G. // *Abstr. "Europolymer Congress"*. – Eindhoven (Netherlands), 2001. – P. Poster-118.
96. Zhao B., Gilbert R.G. // *J. Chromatography A.* – 2011. – **1218**. – P. 4434.
97. Мельник Н.П., Момот Л.Н., Усков И.А. // *Докл. АН УССР.* – 1987. – **Б**, № 6. – С. 48.
98. Гетьманчук Ю.П. В кн.: *Полімерна хімія. Ч.1.* – Київ: Київський університет, 1999.
99. Singh V., Tiwari A., Tripathi D.N., Sanghi R. // *Polymer.* – 2006. – **47**. – P. 245.
100. Хэм Д. Сополімеризация. – М.: Мир, 1971.
101. Eli R., Hongmin Z. // *J. Polym. Sci.* – 1999. – **A37**, N 1. – P. 105.
102. Buchenska J. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1997. – **65**, N 5. – P. 967.
103. Shirai Yu., Kawatsura K., Tsubokawa N. // *Prog. Org. Coat.* – 1999. – **36**. – P. 217.
104. Mishra M.M., Yadav M., Mishra D.K., Behari K. // *Carbohydrate Polym.* – 2011. – **83**. – P. 1749.
105. Yang L.M., Shi L., Chen J. et al. // *Macromol. Symp.* – 2005. – **225**. – P. 95.
106. Shim J.W., Ngo Y.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – **90**. – P. 3660.
107. El-sayed Hegazy A. // *J. Polym.* – 1992. – **33**, N 1. – P. 96.
108. Белов А.Н., Василенко Н.Г., Музафаров А.М. и др. // *Высокомолекулярные соединения.* – 1997. – **A39**, № 3. – С. 396.
109. Долгопосок Б.А., Тянякова Е.И. *Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов.* – М.: Наука, 1972.
110. Мельник Н.П., Момот Л.Н., Усков И.А. // *Докл. АН УССР.* – 1987. – **Б**, № 6. – С. 48.
111. Sun T., Xu P., Liu Q., Xue J., Xie W. // *Europ. Polym. J.* – 2003. – **39**. – P. 189.

112. *Guoqi F., Li H., Yu H., Liu L., Yuan Z., He B.* // *Reactive & Functional Polymers.* – 2006. – **66**. – P. 239.
113. *Meifang Huang, Xin Jin, Yu Li, Yue'e Fang* // *Reactive & Functional Polymers.* – 2006. – **66**. – P. 1041.
114. *Ильин А.А., Гольдбрайт Л.С., Морин Б.П.* // *Cellul. Chem. Technol.* – 1980. – **14**, № 3. – P. 327.
115. *Молотков В.А., Курлянкина В.И., Кленин С.И.* // *Высокомол. соед.* – 1972. – **A14**, № 11. – С. 2478.
116. *Курлянкина В.И., Кленин С.И., Любина С.Я., Молотков В.А., Троицкая А.В.* // *Высокомол. соед.* – 1976. – **A18**, № 5. – С. 997.
117. *Бартошевич С.Ф., Быкова Е.Н., Молотков В.А., Кленин С.И.* // *Высокомол. соед.* – 1989. – **B31**, № 10. – С. 747.
118. *Бартошевич С.Ф., Шишукина Г.В., Потапенко Е.В., Молотков В.А., Кленин С.И.* // *Высокомол. соед.* – 1989. – **A33**, № 12. – С. 2477.
119. *Owen D.R., Shen T.C.* *Structure Solubility Relationship in polymers.* Eds F.W. Harris, R.P. Seymour – New York: Academic Press, 1977.
120. *Krishnamoorthi S., Mal D., Singh R.P.* // *Carbohyd. Polym.* – 2007. – **69**. – P. 371.
121. *Charles L., McCormic M.Z., Lee Soon Park* // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* – 1981. – **19**. – P. 2229.
122. *Joshi J.M., Sinha V.K.* // *Carbohyd. Polym.* – 2007. – **67**. – P. 427.
123. *Kutsevol N., Guenet J.-M., Melnyk N., Sarazin D.* // *Macromol. Symposia.* – 2006. – **23**. – P. 201.
124. *Куцевол Н., Мельник Н., Guenet J.-M., Висоцька В., Сиромятников В.Г.* // *Укр. хім.* – 2006. – **72**, № 7-8. – С. 53.
125. *Куцевол Н.В., Мельник Н.П.* // *Вопросы хим. и хим. технол.* – 2006. – **1**. – С. 53.
126. *Куцевол Н.В., Вітовецька Т.В., Висоцька В.І., Єжова Т.Г.* // *Вопросы хим. и хим. технол.* – 2006. – **2**. – С. 57.
127. *Kutsevol N., Filipchenko S., Savitskaya A. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. – **468**. – P. 181/[533].
128. *Матвеева В.Г., Сульман Э.М.* *Современные металополимерные катализаторы.* – Тверь, 2001.
129. *Moores A., Goettmann F.* // *New J. Chem.* – 2006. – **30**. – P. 1121.
130. *Daniel M.-C., Astruc D.* // *Chem. Rev.* – 2004. – **104**. – P. 293.
131. *Nair L.S., Laurencin C.T.* // *J. Biomedical Nanotechnology.* – 2007. – **3**. – P. 301.
132. *Guzman M.G., Dille J., Godet S.* // *Int. J. Chem. and Biol. Eng.* – 2009. – **2:3**. – P. 104.
133. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* *Наночастицы металлов в полимерах.* – М.: Химия, 2000.
134. *Помогайло А.Д.* // *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* – 2002. – **XLVI**, № 5. – С. 64.
135. *Nowicki W.* // *Collods and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2001. – **194**. – P. 159.
136. *Литманович О.Е.* // *Высокомол. соед. Сер. С.* – 2008. – **50**, № 7. – С. 1370.
137. *Talayamat T.M., El Badawy A.M., Genaidy A.G. et al.* // *Science of the Total Enviroment.* – 2012. – **408**. – P. 999.
138. *Sokolskii D.V., Anisimova N.V., Zharmagambetova A.K., Mukhamedzhanova S.G., Edygenova L.N.* // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 1987. – **3**, N 2. – P. 387.
139. *Sharma G., Mei Y., Ballauf M., Irrgang T., Proch S., Kempe R.* // *J. Catalysis.* – 2007. – **246**. – P. 10.
140. *Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е.* *Макромолекулярные металлохелаты.* – М.: Химия, 1991.
141. *Rivas L.B., Pereira E.D., Moreno-Villoslada I.* // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – **28**. – P. 173.
142. *Qian J.W., Xiang X.J., Yang W.Y., Wang M., Zheng B.Q.* // *Eur. Polym. J.* – 2004. – **40**. – P. 1699.
143. *Syromyatnikov V., Zheltonozhskaya T., Guenet J.-M. et al.* // *Macromol. Symposia.* – 2001. – **166**, Iss. 1. – P. 237.
144. *Singh R.P., Karmakar G.P., Rath S.K. et al.* // *Polym. Eng. and Sci.* – 2000. – **40**, N 1. – P. 46.
145. *Song H., Zhao B., Zhang S.-F., Ma X.-Ch., Wang D.-Zh., Yang J.-Z.* // *Carbohyd. Polym.* – 2007. – **69**. – P. 189.
146. *Kutsevol N., Bezugla T.* // *Ecological Chemistry and Engineering.* – 2006. – **18**, N 2. – P. 252.
147. *Запольский А.К., Баран А.А.* *Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды.* – Л.: Химия, 1987.
148. *Безуглий М.Ю., Куцевол Н.В.* // *Полімерний журнал.* – 2010. – **32**, № 3. – С. 271.
149. *Куцевол Н.В., Сушко Р.С., Безугла Т.М., Савицька А.М., Висоцька В.І.* // *Вопросы хим. и хим. технол.* – 2007. – **6**. – С. 115.
150. *Karmakar G.P., Singh R.P.* // *Abstracts of Soc. Petroleum Engineers International symposium on Oil Field Chemistry.* – Houston, 1997.
151. *Iatridi Z., Tsitsilianis C.* // *Polymers.* – 2011. – **3**. – P. 1911.
152. *Dong P., Wang X., Gu Y., Wang Y., Gong Ch., Luo F., Zhao X., Wei Y., Qian Zh.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2010. – **358**. – P. 128.
153. *Mundagri R.C., Patil S.A., Aminabhavi T.M.* // *Carbohydrate Polymers.* – 2007. – **69**. – P. 130.
154. *Li J., Guo Zh., Xin J., Zhao G., Xiao H.* // *Carbohydrate Polymers.* – 2010. – **79**. – P. 277.
155. *Pang X., Zhao L., Akinic M., Kim K.J., Lin Zh.* // *Macromol.* – 2011. – **44**. – P. 3746.
156. *Kang H., Liu W., He B., Shen D., Ma L., Huang Y.* // *Polymers.* – 2006. – **47**. – P. 7927.
157. *Luo S., Hu X., Ling C., Liu X., Chen S., Han M.* // *Polym. Int.* – 2011. – **60**. – P. 717.