

# Синтез амфифильных молекулярных щеток растворной радикальной сополимеризацией олигоэтиленгликоль- и олигопропиленгликольметакрилатов

## Synthesis of amphiphilic molecular brushes by solution radical copolymerization of oligoethylene glycol and oligopropylene glycol methacrylates

Д.В. ОРЕХОВ<sup>1</sup>, И.Д. ЕРМОЛАЕВ<sup>2</sup>, А.С. СИМАГИН<sup>1</sup>, Д.М. КАМОРИН<sup>1,3</sup>,  
М.В. САВИНОВА<sup>1</sup>, И.Р. АРИФУЛЛИН<sup>1</sup>, О.А. КАЗАНЦЕВ<sup>1</sup>

D.V. OREKHOV<sup>1</sup>, I.D. ERMOLAEV<sup>2</sup>, A.S. SIMAGIN<sup>1</sup>, D.M. KAMORIN<sup>1,3</sup>,  
M.V. SAVINOVA<sup>1</sup>, I.R. ARIFULLIN<sup>1</sup>, O.A. KAZANTSEV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Дзержинск Нижегородской области, Россия

<sup>3</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>1</sup> Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup> V.A. Kargin Polymer Research Institute with pilot plant, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

<sup>3</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

kazantsev@dpgntu.ru

Определены закономерности радикальной сополимеризации метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата (МОЭГМ) со степенью этоксилирования 11 и метоксиолиго(пропиленгликоль)метакрилата (МОПГМ) со степенью пропоксилирования 6 или 10 в толуольных растворах. Сополимеры, образующиеся при низких степенях конверсии, в обеих парах мономеров обогащены звеньями оксиэтилированного эфира. Определенные методами Файнмена-Росса относительные активности сомономеров находятся в интервале 1,36–1,88 (МОЭГМ) и 0,56–0,92 (МОПГМ). Установлено, что активность МОПГМ снижается с увеличением длины олигопропиленгликолевой цепочки.

**Ключевые слова:** олиго(этиленгликоль)метакрилат, олиго(пропиленгликоль)метакрилат, радикальная сополимеризация, константы сополимеризации, молекулярные щетки

The regularities of radical copolymerization of methoxyoligo(ethylene glycol)methacrylate (MOEGM) with an ethoxylation degree of 11 and methoxyoligo(propylene glycol)methacrylate (MOPGM) with a propoxylation degree of 6 or 10 in toluene solutions were determined. The copolymers formed at low degrees of conversion are enriched with ethoxylated ether units in both pairs of monomers. The relative activities of the comonomers determined by the Fineman-Ross methods are in the range of 1.36–1.88 (MOEGM) and 0.56–0.92 (MOPGM). It has been established that the activity of MOPGM decreases with an increase in the length of the oligopropylene glycol chain.

**Keywords:** oligo(ethyleneglycol) methacrylate, oligo(propyleneglycol) methacrylate, radical copolymerization, reactivity ratios, molecular brushes

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-17-21

### Введение

Полимерные молекулярные щетки являются относительно малоизученным, но интенсивно исследуемым в настоящее время типом полимеров [1–6]. Это связано, в первую очередь, с огромными возможностями по самоорганизации подобных полимеров с образованием самых разных структур, что открывает перспективы для создания материалов с различными заданными свойствами, имеющих практическое применение. В последние годы повышенный интерес вызывают молекулярные щетки на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов, обладающие хорошей биосовместимостью, термочувствительностью [2, 3] и возможностью регулирования амфифильных свойств за счет введения в их состав более гидрофобных, по сравнению с олигоэтиленгликолевыми (ОЭГ), фрагментов – например, алкильных [4, 5] или олигопропиленгликолевых (ОПГ) [6].

Водорастворимые полимеры, содержащие гидрофильные ОЭГ- и гидрофобные ОПГ-блоки, способны к самоорганизации в водных растворах с образованием мицелл с особыми свойствами [7]. Варьирование количества звеньев в гидрофильном и гидрофобном блоках исходных мономеров открывает широкие возможности по

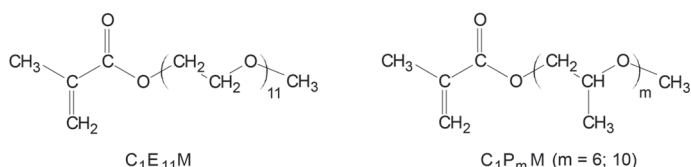
достижению заданных гидрофильно-гидрофобных свойств полимеров такого типа. Повышенная стабильность мицелл, образуемых молекулярными щетками, возможность придать им биосовместимость, биоразлагаемость, сделать их стимулчувствительными, отсутствие токсичности дают основание считать полимерные молекулярные щетки, полученные на основе макромономеров с ОЭГ- и ОПГ-фрагментами, перспективными носителями для адресной доставки и контролируемого выделения в организме гидрофобных и часто сильно токсичных лекарственных веществ [8].

Для синтеза молекулярных щеток могут быть использованы различные методы неконтролируемой или контролируемой радикальной полимеризации [9–11], в частности, подход «прививка через» (grafting through), который предполагает одностадийный синтез полимеров радикальной полимеризацией макромономеров и позволяет получить полимеры с высокой плотностью прививки длинных боковых цепей. Целью данной работы было исследование закономерностей синтеза полиметакриловых молекулярных щеток, содержащих олигоэтиленгликолевые или олигопропиленгликолевые боковые цепочки, методом «прививка через» (растворной сополимеризацией соответствующих макромоно-

меров) и сравнение разных методов определения состава таких полимеров. В качестве исходных макромономеров использовались метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат (МОЭГМ) со средней степенью оксиэтилирования 11,3 и синтезированные метоксиолиго(пропиленгликоль)метакрилаты (МОПГМ) со средней степенью оксипропилирования ( $m$ ) 5,9 и 10,4. На рис. 1 и в таблице 1 представлены структурные формулы, обозначения и молекулярные массы указанных макромономеров.

**Таблица 1. Обозначения и молекулярно-массовые характеристики используемых макромономеров.**

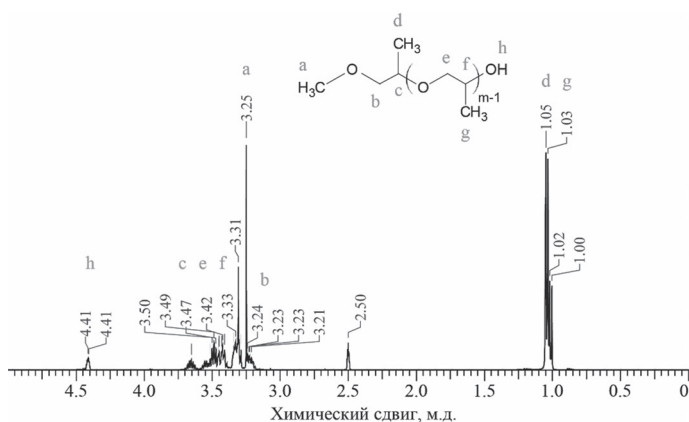
| Обозначение                      | Молекулярная масса | Среднее число оксиалкильных звеньев |
|----------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| C <sub>1</sub> E <sub>11</sub> M | 596                | 11,3                                |
| C <sub>1</sub> P <sub>6</sub> M  | 442                | 5,9                                 |
| C <sub>1</sub> P <sub>10</sub> M | 708                | 10,4                                |



**Рис. 1. Структурные формулы и обозначения макромономеров.**

#### Экспериментальная часть

Был использован МОЭГМ марки Bisomer MPEG550MA (фирмы Cognis), а МОПГМ получали этерификацией метакриловой кислоты метоксиолигопропиленгликолями. Исходные метоксиолигопропиленгликоли синтезировали оксипропилированием метанола при катализе гидроксидом калия при температуре 120°C в реакторе из нержавеющей стали, снабженном внешним электрообогревом, внутренним охлаждающим змеевиком, мановакуумметром, магнитным перемешивающим устройством и термопарой для контроля температуры. Удаление катализатора из продуктовой смеси осуществляли адсорбцией на силикате магния [12]. Молекулярную массу и количество оксипропильных звеньев определяли по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и по гидроксильному числу [13]. На рис. 2 представлен пример спектра полученного метоксиолигопропиленгликоля, в котором можно выделить характерные сигналы метильных групп ОПГ-блоков (1,02–1,05 м.д.), протонов основной цепи (3,21–3,65 м.д.), концевой метильной группы (3,25 м.д.). Сигнал гидроксильной группы, непосредственно связанной с ОПГ-блоком (4,39–4,41 м.д.), смещен в сторону сильного поля, что подтверждает преимущественное образование (> 98%) вторичной гидроксильной группы на конце ОПГ-блоков при катализе гидроксидом калия [14].



**Рис. 2. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр метоксиолигопропиленгликоля в DMSO-D<sub>6</sub>.**

Этерификация метакриловой кислоты метоксиолигопропиленгликолями осуществлялась в четырехгорлом реакторе, снабженном механическим устройством для перемешивания, пробоотборником, термометром, барботером и насадкой Дина-Старка. Этерификация проводилась в присутствии кислотного катализатора (п-толуолсульфокислоты) и растворителя (толуола), с удалением воды в виде азеотропа при постоянной температуре реакционной смеси 130°C. Строение полученных макромономеров было

подтверждено с помощью <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. По сравнению со спектрами исходных спиртов в спектрах макромономеров пропали сигналы гидроксильных групп и появились сигналы, характерные для метакрилоильной группы (H<sub>2</sub>C= – 6,00 и 5,65 м.д., H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>) – 1,87 м.д.), сигналы протонов спиртовой части молекулы, расположенные непосредственно у карбоксильной группы, сместились в область слабого поля.

Полимеризацию макромономеров типа МОЭГМ и МОПГМ проводили в среде толуола при температуре 80°C, начальная концентрация мономеров составляла 40% (мас.), концентрация инициатора (АИБН) – 1% (мол.) от общего количества мономеров. Перед использованием инициатор дважды перекристаллизовывали из этанола, макромомеры очищали от ингибитора полимеризации пропусканием через колонку, заполненную основным оксидом алюминия. Процесс осуществлялся в реакторе, снабженном мешалкой, термометром, обратным холодильником и барботером для постоянного тока азота. Инициатор вводился в реакционную смесь в виде 1%-ного раствора в толуоле после достижения температуры реакции.

При проведении сополимеризации определялась динамика изменения концентраций обоих сомономеров, что позволяло построить кинетические кривые, а также вычислять *in situ* составы образующихся при разных конверсиях сополимеров. На основе определенных при конверсиях макромономеров не более 10% методом Файнмена-Росса [15] были определены константы сополимеризации. Дифференциальное уравнение сополимеризации, которое связывает состав образующегося при начальных конверсиях сополимера ( $m_1$ ,  $m_2$  – содержание мономерных звеньев) с мономерным составом смеси ( $M_1$ ,  $M_2$  – содержание мономеров в исходной смеси), имеет следующий вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (1)$$

или в линеаризованной форме

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \quad (2)$$

где  $f = m_1/m_2$ ,  $F = M_1/M_2$ .

Содержание исходных макромономеров в реакционных смесях находили методом ВЭЖХ на приборе Shimadzu Prominence (Япония), оснащенный рефрактометрическим и матричным детекторами, с использованием колонки Kromasil 100-5-C18 (4,6×250 мм), элюент – ацетонитрил, расход – 0,9 мл/мин, температура колонки – 55°C.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР снимались на приборе AgilentDD2 400 (400 МГц). В качестве растворителя использовали дейтерированные ДМСО и хлороформ.

#### Обсуждение результатов

Исходные оксиалкилированные макромомеры имеют олигомерную структуру (являются, соответственно, нелетучими соединениями) и представляют собой смеси однотипных веществ с разными степенями оксиалкилирования (в таблице 1 указаны их усредненные значения). Для их анализа была выбрана жидкостная хроматография в обращенно-фазовом режиме с рефрактометрическим и спектрофотометрическим детектированием, причем были подобраны такие условия хроматографии, при которых набор олигомеров МОЭГМ представлен на получаемых хроматограммах одним сигналом, а набор олигомеров МОПГМ – в виде набора сигналов. Пример ВЭЖХ-хроматограммы, полученной для макромономера C<sub>1</sub>P<sub>10</sub>M со средней степенью оксипропилирования 10,4, показан на рис. 3. Для определения общего содержания непрореагировавших МОПГМ в реакционных смесях определялись суммарные площади сигналов всех макромономеров такого типа. Можно также отметить, что в ходе радикальной полимеризации разные МОПГМ расходовались с очень близкими скоростями.

Для определения состава образующихся сополимеров было проведено сравнение двух методов. Поскольку все метакриловые эфиры при их сополимеризации проявляют высокую реакционную способность [16] и не склонны к образованию гомополимеров при совместном присутствии, то одним из использованных способов

определения состава сополимеров был расчетный вариант. Методом ВЭЖХ определялись концентрации непрореагировавших макромономеров и вычислялись количества сомономеров, вошедших в состав полимеров. Это позволяло, не выделяя продукты из реакционных смесей, находить составы образующихся молекулярных щеток на всех стадиях сополимеризации (как при низких, так и при высоких конверсиях).

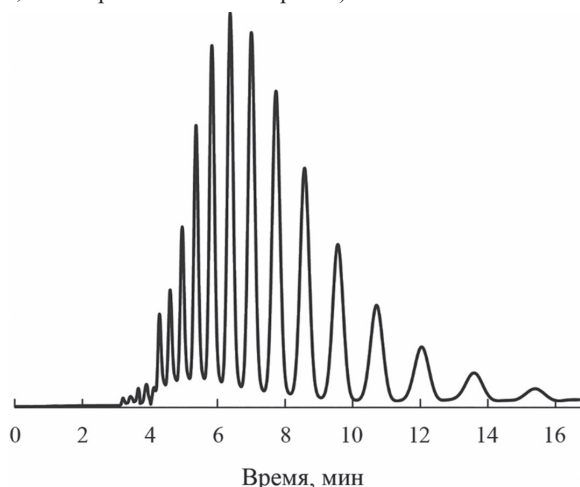


Рис. 3. ВЭЖХ-хроматограмма мономера  $C_1P_{10}M$  в ацетонитриле (детектирование при 235 нм).

Адекватность использования такого метода была подтверждена данными определения методом  $^1H$  ЯМР-спектроскопии состава молекулярных щеток, выделенных из реакционных смесей (при достижении высоких конверсий). На рис. 4 в качестве примера представлен спектр сополимера  $C_1E_{11}M-C_1P_6M$ , синтезированного при исходном соотношении макромономеров, соответственно, 40:60. В  $^1H$  ЯМР-спектрах для сополимерных звеньев МОЭГМ и МОПГМ различаются лишь сигналы протонов метиленовой (в составе МОЭГМ) и метиновой (в составе МОПГМ) групп, непосредственно связанных с карбоксильным атомом кислорода, которые и позволили определить состав синтезируемых сополимеров. Соотношение мономерных звеньев в сополимерах рассчитывали путем сравнения площадей протонов (b) в составе  $C_1E_{11}M$  и протонов (a) в составе звеньев  $C_1P_6M$  (рис. 4).

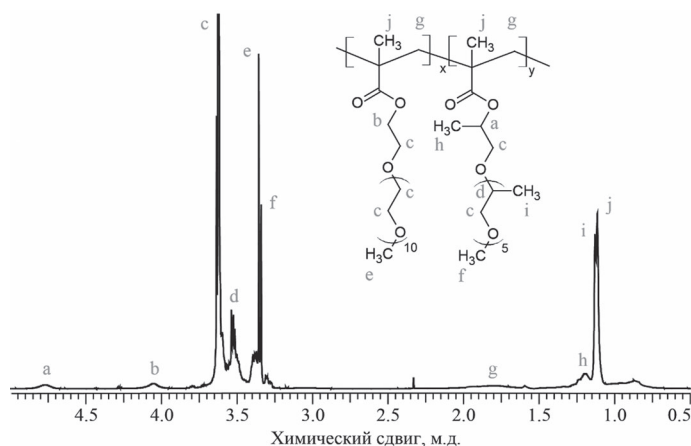


Рис. 4.  $^1H$  ЯМР-спектр сополимера  $C_1E_{11}M$  и  $C_1P_6M$  (40:60) в  $CDCl_3$ .

По данным  $^1H$  ЯМР, образец сополимера имел, соответственно, 40,9% и 59,1% этиленгликоль- и пропиленгликольсодержащих звеньев. Для сравнения – соотношение указанных звеньев, вычисленное с использованием метода ВЭЖХ, составило 41,8:58,2. Найденное таким же образом соотношение звеньев МОЭГМ и МОПГМ в образце, полученном при сополимеризации аналогичных количеств макромономеров  $C_1E_{11}M$  и  $C_1P_{10}M$ , составило соответственно 41,7% и 58,3% (по данным  $^1H$  ЯМР); 45,5% и 54,5% (по данным ВЭЖХ).

Для исследования основных закономерностей растворной сополимеризации МОЭГМ и МОПГМ были проведены синтезы при различных исходных соотношениях макромономеров (от 90:10 до 20:80 мол.). На рис. 5 представлен пример кинетических кривых расхода каждого типа мономера в ходе полимеризации.

Установлено, что в обоих исследуемых мономерных парах МОЭГМ проявляет большую активность в сополимеризации, и образующийся при низких конверсиях полимер обогащен звеньями МОЭГМ (по сравнению с исходной мономерной смесью).

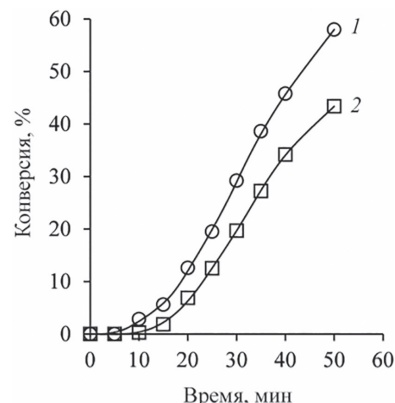


Рис. 5. Зависимость конверсии  $C_1E_{11}M$  (1) и  $C_1P_{10}M$  (2) от времени при эквимольном начальном соотношении мономеров.

Для определения констант сополимеризации был использован метод Файнмана и Росса. Составы исходных мономерных смесей и сополимеров, полученных при низких конверсиях (менее 10%), а также параметры линеаризованного уравнения (2) представлены в таблицах 2 и 3. Вычисленные значения констант сополимеризации для пары  $C_1E_{11}M$  и  $C_1P_6M$  составили  $1,52 \pm 0,05$  и  $0,90 \pm 0,02$  соответственно, для пары  $C_1E_{11}M$  и  $C_1P_{10}M$  –  $1,62 \pm 0,26$  и  $0,64 \pm 0,08$ . Подобные соотношения относительных активностей (в 1,5–2,5 раза более высокие значения для МОЭГМ по сравнению с оксиалкилизированным метакрилатом, содержащим гидрофобные цепочки) ранее были найдены при сополимеризации МОЭГМ и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ) различного строения [16] – константы сополимеризации для таких сомономеров находились, соответственно, в интервалах 1,19–1,27 и 0,76–0,81.

Таблица 2. Составы мономерных смесей, сополимеров и параметры линеаризованного уравнения (2) при сополимеризации  $C_1E_{11}M$  ( $M_1$ ) и  $C_1P_6M$  ( $M_2$ ).

| $M_1$  | $M_2$  | $m_1$  | $m_2$  | F      | f      | $(f-1)/F$ | $f/F^2$ |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|---------|
| 0,7996 | 0,2004 | 0,8480 | 0,1520 | 3,9900 | 5,5789 | 1,1476    | 0,3504  |
| 0,5996 | 0,4004 | 0,6725 | 0,3275 | 1,4975 | 2,0534 | 0,7035    | 0,9157  |
| 0,4001 | 0,5999 | 0,4670 | 0,5330 | 0,6669 | 0,8762 | -0,1857   | 1,9697  |
| 0,1997 | 0,8003 | 0,2288 | 0,7712 | 0,2495 | 0,2967 | -2,8186   | 4,7647  |

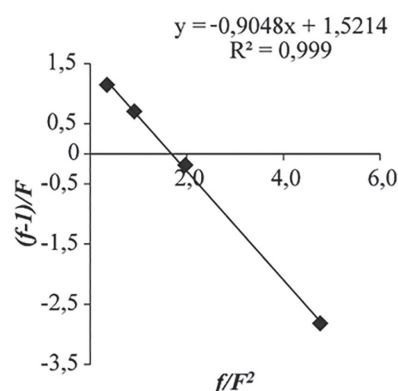


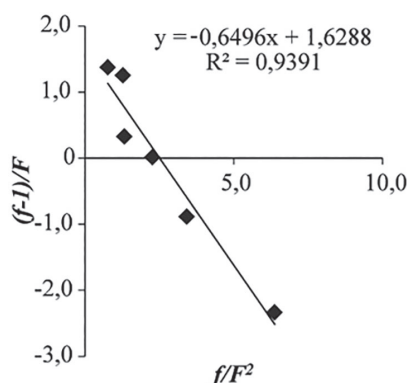
Рис. 6. Графическое представление метода Файнмана-Росса для системы  $C_1E_{11}M$  и  $C_1P_6M$ .

Очевидно, что различия в активности макромономеров, имеющих одинаковый реакционноспособный метакрилоильный фрагмент и оксиалкильные олигомерные цепочки, отличающиеся гидрофильно-гидрофобными свойствами, связаны не с «истинной» активностью винильных групп, а с отличиями в амфифильности макромономеров, приводящими к различиям предреакционных нековалентных взаимодействий в исследуемых реакционных системах. В частности, усиление амфифильных свойств исходных макромономеров может приводить к их более сильному связыванию с клубками растущих или уже закончивших рост амфифильных молекулярных щеток, что снижает подвижность макромономеров и

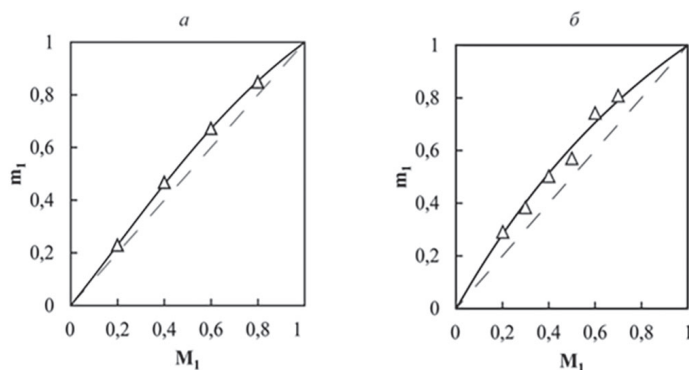
их активность в сополимеризации. Данное предположение подтверждается выявленным влиянием длины ОПГ-блоков на относительные активности макромономеров при сополимеризации МОЭГМ с разными МОПГМ. Соотношение констант сополимеризации МОЭГМ и МОПГМ повышается при увеличении длины олигопропиленгликолевой цепочки с 6 до 10 звеньев.

**Таблица 3.** Составы мономерных смесей, сополимеров и параметры линеаризованного уравнения (2) при сополимеризации  $C_1E_{11}M$  ( $M_1$ ) и  $C_1P_{10}M$  ( $M_2$ ).

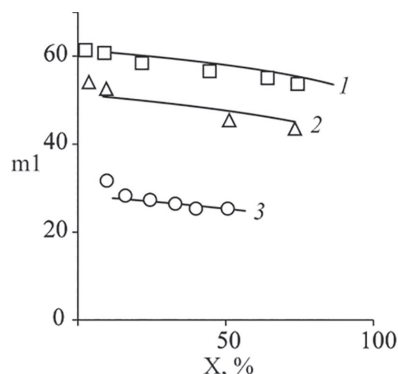
| $M_1$  | $M_2$  | $m_1$  | $m_2$  | $F$    | $f$     | $(f-1)/F$ | $f/F^2$ |
|--------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------|---------|
| 0,7987 | 0,2013 | 0,9684 | 0,0316 | 3,9677 | 30,6456 | 7,4717    | 1,9467  |
| 0,6997 | 0,3003 | 0,8076 | 0,1924 | 2,3300 | 4,1975  | 1,3723    | 0,7732  |
| 0,6003 | 0,3997 | 0,7422 | 0,2578 | 1,5019 | 2,8790  | 1,2511    | 1,2763  |
| 0,4999 | 0,5001 | 0,5698 | 0,4302 | 0,9996 | 1,3245  | 0,3246    | 1,3256  |
| 0,4001 | 0,5999 | 0,5021 | 0,4979 | 0,6669 | 1,0084  | 0,0126    | 2,2671  |
| 0,2989 | 0,7011 | 0,3837 | 0,6163 | 0,4263 | 0,6226  | -0,8853   | 3,4254  |
| 0,2020 | 0,7980 | 0,2901 | 0,7099 | 0,2531 | 0,4086  | -2,3361   | 6,3775  |



**Рис. 7.** Графическое представление метода Файнмена-Росса для системы  $C_1E_{11}M$  и  $C_1P_{10}M$ .



**Рис. 8.** Зависимость мгновенного начального содержания звеньев  $C_1E_{11}M$  ( $m_1$ ) от состава мономерной смеси при сополимеризации  $C_1E_{11}M$  и  $C_1P_6M$  (а) или  $C_1E_{11}M$  и  $C_1P_{10}M$  (б) в толуоле. Точки – результаты экспериментов, кривая – расчетные данные.



**Рис. 9.** Зависимости состава сополимера от конверсии для  $C_1E_{11}M$  ( $M_1$ ) и  $C_1P_{10}M$  при различных начальных соотношениях мономеров: 50:50 (1), 40:60 (2), 20:80 (3).

Полученные на основе найденных констант расчетные кривые зависимости начального состава сополимера от состава исходной мономерной смеси (с использованием уравнения (1)) хорошо соответствуют экспериментальным точкам (рис. 8), что говорит

об адекватности рассчитанных констант. В связи с различиями в относительных активностях сомономеров, синтезируемые при высоких конверсиях сополимеры обладают композиционной неоднородностью – с ростом конверсии доля звеньев МОЭГМ в образующихся молекулярных щетках снижается. Однако степень такой неоднородности не является высокой, что проиллюстрировано на примере зависимостей составов сополимеров от конверсии для двух наиболее отличающихся по относительной активности сомономеров ( $C_1E_{11}M$  и  $C_1P_{10}M$ ) (рис. 9).

Таким образом, проведенные исследования впервые выявили следующие закономерности синтеза амфифильных молекулярных щеток методом радикальной сополимеризации в толуольных растворах метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата и метоксиолиго(пропиленгликоль)метакрилата: второй из указанных макромономеров проявляет более низкую относительную реакционную способность; этот показатель дополнительно снижается при увеличении длины ОПГ-цепочки с 6 до 10 звеньев; определены константы сополимеризации для двух пар сомономеров. Показано также, что для адекватного определения состава сополимеров может быть использован расчетный метод (не требующий выделения продукта из реакционных смесей), основанный на определении текущей концентрации непрореагировавших мономеров.

#### Благодарности

Проведенные исследования закономерностей сополимеризации макромономеров получили финансовую поддержку в форме стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-954.2021.4); разработка методов определения содержания макромономеров в реакционных смесях и состава получаемых амфифильных молекулярных щеток проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 20-13-00161.

#### Литература

1. Sheiko, S. Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization and properties / S. Sheiko, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski // Progress in Polymer Science. – 2008. – Vol. 33. – P. 759–785.
2. Badi, N. Non-linear PEG-based thermoresponsive polymer systems / N. Badi // Prog. Polym. Sci. – 2017. – Vol. 66. – P. 54–79.
3. Lutz, J.-F. Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Toward New Generations of Smart Biocompatible Materials / J.-F. Lutz // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – Vol. 46, N11. – P. 3459–3470.
4. Hattori, G. Self-assembly of PEG/dodecyl-graft amphiphilic copolymers in water: consequences of the monomer sequence and chain flexibility on uniform micelles / G. Hattori, Y. Hirai, M. Sawamoto, T. Terashima // Polymer Chemistry. – 2017. – Vol. 8, N46. – P. 7248–7259.
5. Iborra, A. Copolymer based on lauryl methacrylate and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate as amphiphilic macro-surfactant: Synthesis, characterization and their application as dispersing agent for carbon nanotubes / A. Iborra, G. Diaz, D. Lopez et al. // European Polymer Journal. – 2017. – Vol. 87. – P. 308–317.
6. Paris, R. Synthesis and aggregation properties in water solution of comblike methacrylic polymers with oligo(propylene glycol)-block-oligo(ethylene glycol) as side chains / R. Paris, I. Quijada-Garrido // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2011. – Vol. 49, N8. – P. 1928–1932.
7. Bodratti, A.M. Formulation of Poloxamers for Drug Delivery / A. M. Bodratti, P. Alexandridis // Journal of Functional Biomaterials. – 2018. – Vol. 9, N11. – P. 1–24.
8. Kang, J. Thermoresponsive Molecular Brushes with Propylene Oxide/ Ethylene Oxide Copolymer Side Chains in Aqueous Solution / J. Kang, F. Jung, C. Ko et al. // Macromolecules. – 2020. – Vol. 53. – P. 4068–4081.
9. Ильгач, Д.М. Использование методов контролируемой радикальной полимеризации для синтеза полимерных щеток / Д.М. Ильгач, Т.К. Мелешко, А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2015. – Т. 57, №1. – С. 6–24.

10. Zhao, J. Thermoresponsive Core–Shell Brush Copolymers with Poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) Side Chains via a “Grafting From” Technique / J. Zhao, G. Mountrichas, G. Zhang, S. Pispas // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – P. 1771–1777.
  11. Zhao, J. Thermoresponsive Brush Copolymers with Poly(propylene oxide)-ran-ethylene oxide) Side Chains via Metal-Free Anionic Polymerization “Grafting From” Technique / J. Zhao, G. Zhang, S. Pispas // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – Vol. 48. – P. 2320–2328.
  12. Krysztafkiewicz, A. Amorphous magnesium silicate – synthesis, physicochemical properties and surface morphology // A. Krysztafkiewicz, L.K. Lipska, F. Ciesielczyk, T. Jesionowski // *Advanced Powder Technology*. – 2004. – Vol. 15, N5. – P. 549–565.
  13. ГОСТ 23018-90. Спирты синтетические жирные первичные. Метод определения гидроксильного числа : государственный стандарт союза ССР : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 20.12.90 № 3207 : разработан и внесен Научно производственным объединением синтетических поверхностно-активных веществ «Синтез-ПАВ». – Москва, 1992.
  14. Miyajima, T. Synthesis and process development of polyether polyol with high primary hydroxyl content using a new propoxylation catalyst / T. Miyajima, K. Nishiyama, M. Satake, T. Tsuji // *Polymer Journal*. – 2015. – Vol. 47, N12. – P. 771–778.
  15. Fineman, M. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization / M. Fineman, S.D. Ross // *Journal of Polymer Science*. – 1950. – Vol. 5, N2. – P. 259–262.
  16. Orekhov, D.V. Molecular brushes based on copolymers of alkoxy oligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth)acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, A.S. Simagin et al. // *Polymer Bulletin*. – 2021. – Vol. 78, N10. – P. 5833–5850.
-