

# Влияние амфифильных сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов на синтез N-(дибутиламинометил)метакриламида в водно-органической эмульсии

## Effect of amphiphilic copolymers of oligo(ethylene glycol)methacrylates on the synthesis of N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide in an aqueous-organic emulsion

*И.Р. АРИФУЛЛИН, О.А. КАЗАНЦЕВ, М.В. САВИНОВА,  
Е.А. ЛАПТЕВА, В.А. КОМАРОВ, М.Н. ЧУБЕНКО*  
*I.R. ARIFULLIN, O.A. KAZANTSEV, M.V. SAVINOVA,  
E.A. LAPTEVA, V.A. KOMAROV, M.N. CHUBENKO*

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия  
Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Russia  
i-arifullin@mail.ru

Выявлено ускоряющее влияние добавок низкомолекулярного сульфокислотного ПАВ (алкилбензолсульфокислоты) и неионогенных или содержащих сульфокислотные звенья амфифильных сополимеров метокси- и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов на синтез по реакции Манниха перспективного катионного мономера – N-(дибутиламинометил)метакриламида, протекающий в водно-аминной эмульсии. Показано влияние на каталитический эффект концентрации добавок и строения сополимеров.

**Ключевые слова:** реакция Манниха, N-(дибутиламинометил)акриламид, синтез, эмульсия, катализ, алкилбензолсульфокислота, амфифильные сополимеры, алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты, 2-(акриламидо)додекансульфокислота

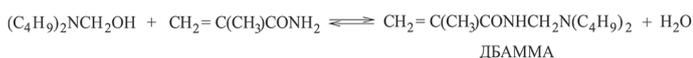
The accelerating effect of adding a low molecular weight sulfonic acid surfactant (alkylbenzenesulfonic acid) and nonionic or containing sulfonic acid units amphiphilic copolymers of methoxy- and higher alkoxyoligo(ethylene glycol)methacrylates on the synthesis of a promising cationic monomer, N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide, proceeding in an aqueous-amine emulsion, by the Mannich reaction, was revealed. The influence of the concentration of additives and the structure of copolymers on the catalytic effect is shown.

**Keywords:** Mannich reaction, N-(dibutylaminomethyl)acrylamide, synthesis, emulsion, catalysis, alkylbenzenesulfonic acid, amphiphilic copolymers, alkoxyoligo(ethylene glycol)methacrylates, 2-(acrylamido)dodecanesulfonic acid

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-48-52

### Введение

Радикальная (со)полимеризация аминоксодержащих (мет)акриламидов используется для получения катионных полимеров, применяемых в качестве флокулянтов, добавок в бумагу, присадок для нефтепродуктов [1–3]. Недавно [4] был разработан промышленно перспективный двухстадийный способ получения с высоким выходом мономера указанного типа – N-(дибутиламинометил)метакриламида (ДБАММА) – на основе метакриламида, формальдегида и дибутиламина по реакции Манниха (рис. 1). Реакция проводится в мягких условиях в водно-аминной эмульсии (органическая фаза образована гидрофобными аминами – исходным, продуктовым и промежуточно образующимися).



**Рис. 1.** Двухстадийный синтез ДБАММА по реакции Манниха взаимодействием метакриламида, формальдегида и дибутиламина.

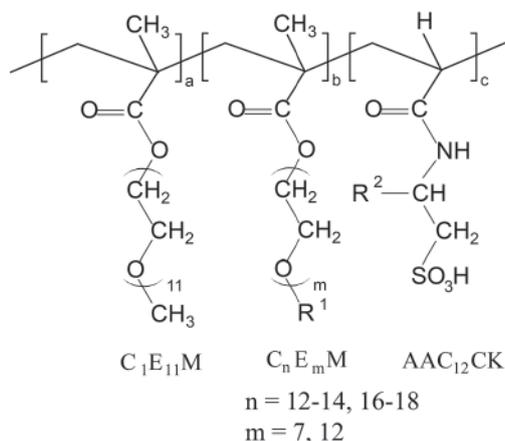
Одним из хорошо известных способов ускорения реакций, проводимых в эмульсиях, является введение ПАВ (мицеллярный катализ) [5–7]. В качестве ускоряющих добавок могут использоваться различные низкомолекулярные ПАВ (неионогенные, катионные, анионные), действие которых связано с двумя основными эффектами – повышением концентрации реагентов в зоне реакции за счет их концентрирования в мицеллах, формируемых молекулами ПАВ, и изменение реакционной способности реагентов при их переходе из водной среды в мицеллярную фазу. Известно [8–10], что реакция Манниха может протекать как без катализаторов, так и в условиях кислотного катализа, поэтому введение ПАВ, содержащих суль-

фогруппы, может привести к дополнительному каталитическому эффекту. Для мицеллярного катализа (ускорения или торможения реакций) могут применяться и амфифильные полимеры, проявляющие достаточно высокую межфазную активность [11, 12].

В последние годы опубликован целый ряд исследований по разработке и исследованию амфифильных свойств полиметакриловых олигоэтиленгликольсодержащих молекулярных щеток, получаемых методом «прививка через» – радикальной гомо- или сополимеризацией метокси- и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов [13–16]. Такие полимеры, благодаря сочетанию основной гидрофобной макромолекулярной цепочки, боковых гидрофильных цепочек, которые содержат концевые метильные или гидрофобные высшие алкильные радикалы, образуют в водных растворах термочувствительные полимерные мицеллы и проявляют межфазную активность в водно-углеводородных системах [15, 17, 18]. При определенных условиях эти полимеры способны образовывать в воде или органических растворах устойчивые ферментоподобные одномолекулярные мицеллы (single chain nanoparticles – SCNPs) [19–21], которые рассматриваются многими исследователями как компоненты перспективных нанокаталитических систем для различных реакций [22–24]. Недавно было рассмотрено введение аминных или сульфокислотных групп в молекулярные щетки указанного типа [25], что может придать сополимерам дополнительные каталитические свойства.

С учетом перечисленных факторов целью данной работы было определение каталитического влияния водорастворимых сульфосодержащих низкомолекулярных и полимерных ПАВ на синтез ДБАММА по реакции Манниха в двухфазной водно-аминной системе.

В качестве низкомолекулярного сульфокислотного ПАВ была использована алкилбензолсульфокислота (АБСК,  $C_{12-14}C_6H_4SO_3H$ ), в качестве полимерных добавок – сополимеры метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (их звенья обозначены  $C_1E_{11}M$ , где  $E_{11}$  – обозначение количества этокси-звеньев в боковой цепочке,  $C_1$  – обозначение концевой метильной группы в этой цепочке), высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (обозначение звеньев –  $C_nE_mM$ ) и 2-(акриламидо)додекансульфокислоты (ААС<sub>12</sub>СК). В общем виде состав сополимеров представлен на рис. 2. Для оценки влияния введения в полимеры сульфогрупп в качестве каталитических добавок использовались также гомополимер  $C_1E_{11}M$ , сополимер состава  $C_1E_{11}M - C_{16-18}E_{12}M$  и  $C_1E_{11}M - C_{12}E_7M$ .



где  $R^1 = C_{12}H_{25} - C_{14}H_{29}, C_{16}H_{33} - C_{18}H_{37}$ ;  $R^2 = C_{10}H_{21} - C_{12}H_{25}$

Рис. 2. Обобщенная структура использованных амфифильных сополимеров.

#### Экспериментальная часть

В работе в качестве исходных веществ использовались ди-н-бутиламин (ДБА), метакриламид (ММА) фирмы Aldrich, промышленный формалин (ГОСТ 1625-2016), алкилбензолсульфокислота (АБСК,  $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$ ) марки А производства ООО «Кинеш», метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат марки Bisomer MPEG550МА фирмы Cognis и высшие алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты, синтезированные методом этерификации метакриловой кислоты промышленными оксипропанол-2 спиртами марок АЛМ-7 и АЦСЭ-12 производства ООО «Завод синтанолов» по методике, описанной в работе [26].

Смесь акриламидоалкансульфокислот общей формулы  $CH_2=CHCONH-CH(R)-CH_2SO_3H$  ( $R=C_{10}H_{21}-C_{12}H_{25}$ ) была получена путем взаимодействия  $\alpha$ -олефинов фракции  $C_{12}-C_{14}$  (70:30) с акрилонитрилом и олеумом. Далее синтезированный продукт упрощенно обозначается как 2-(акриламидо)додекансульфокислота (АА-С<sub>12</sub>-СК), поскольку в исходных олефинах преобладает алкильная группа  $C_{12}$ . На <sup>1</sup>H-ЯМР спектре полученной смеси акриламидных сульфокислот в D<sub>2</sub>O наблюдаются следующие сигналы:  $H_2C=$  (6,1–5,96 м.д.),  $=CH-$  (5,58–5,55 м.д.), протон при третичном атоме углерода (4,15 м.д.),  $-CH_2-S-$  (2,95–2,84 м.д.),  $-CH-CH_2-CH_2-$  (1,52 м.д.), метиленовые протоны алкильной группы (1,08–1,02 м.д.),  $-CH_2-CH_2-CH_3$  (1,37 м.д.) и  $-CH_3$  (0,63–0,60 м.д.).

Синтез N-(дибутиламинометил)метакриламида осуществлялся в две стадии по методике [4] путем взаимодействия 37%-го водного раствора формальдегида (ГОСТ 1625-2016), ди-н-бутиламина

и метакриламида. Концентрацию N-(дибутиламинометил)метакриламида определяли методом ВЭЖХ с использованием хроматографа «Хромос ЖК-301», снабженного УФ-детектором (254 нм) и колонками Phenomenex C18 0,42×15, в качестве элюента использовался ацетонитрил (0,5 мл/мин). Продукт содержал 4,20 мг-экв/г C=C-связей (расчетное значение 4,42 мг-экв/г). На <sup>1</sup>H-ЯМР спектре наблюдаются следующие сигналы:  $CH_3-$  (0,86–0,90 м.д., 6H),  $-CH_2-CH_2-CH_3$  (1,28–1,45 м.д., 8H),  $-C-CH_3$  (1,94 м.д., 3H),  $-N-CH_2-CH_2-$  (2,44–2,47 м.д., 4H),  $-NH-CH_2-N-$  (4,21–4,23 м.д., 2H),  $CH_2=C-$  (5,30 м.д., 1H),  $CH_2=C-$  (5,65 м.д., 1H),  $-NH-$  (6,09 м.д., 1H).

Синтез амфифильных полимерных молекулярных щеток осуществлялся методами традиционной неконтролируемой и контролируемой RAFT-сополимеризации – методы А и Б соответственно. Процесс полимеризации по методу А проводили при температуре 60–80°C и начальной концентрации мономеров 35% мас. в среде толуола (полимер  $C_1E_{11}M-C_{16-18}E_{12}M$  40:60) или воды (полимер  $C_1E_{11}M-AA-C_{12}-СК$  50:50) в присутствии 1% мол. АИБН или 0,5% мол. персульфата калия соответственно в течение 4 ч. При проведении процесса в водной среде в реакционную смесь также вводилась тиогликолевая кислота в качестве регулятора молекулярной массы (0,8% мас. от суммы мономеров).

В случае RAFT-полимеризации (метод Б) в смеси 1,4-диоксанвода (95:5 масс.%) применялось фотоиницирование без введения веществного инициатора. Процесс проводился 2 часа, в качестве агента обратной передачи цепи (ОПЦ) использовалась 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанилпентановая кислота, в качестве источника света – светодиоды SMD 5050-60 синего цвета (максимальная мощность 14,4 Вт/м при 12 В). Мольное соотношение мономеров и агента ОПЦ составляло 200:1. Концентрацию мономеров контролировали методом жидкостной хроматографии.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определялись методом гель-проникающей хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖК-301», оснащенного рефрактометрическим детектором и колонками Phenogel фирмы Phenomenex (элюент – тетрагидрофуран), для калибровки использовались полистирольные стандарты.

Составы полученных сополимеров определяли методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, они соответствовали составам, рассчитанным на основе данных по степени расхода сомономеров в ходе полимеризации (их определяли жидкостной хроматографией). В табл. 1 представлены данные по составам полученных полимеров и их молекулярной массе.

Измерения межфазного натяжения полимеров на границе раздела ди-н-бутиламин–вода проводили в соответствии с ГОСТ 50097-92 «Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли».

Расчет сульфогрупп в сополимере осуществлялся по формуле:

$$C_{SO_3H} = \frac{x_3}{x_1 \cdot MM_1 + x_2 \cdot MM_2 + x_3 \cdot MM_3}$$

где  $x_1, x_2, x_3$  – мольные доли звеньев  $C_1E_{11}M, C_nE_mM, AA-C_{12}-СК$  соответственно,  $MM_1, MM_2, MM_3$  – молекулярная масса звеньев  $C_1E_{11}M, C_nE_mM, AA-C_{12}-СК$  соответственно.

#### Обсуждение результатов

Кинетика образования ДБАММА в эмульсионной реакционной системе в отсутствие добавок при стандартных для всех проведенных экспериментов мягких условиях показана на рис. 3 (кр. 2).

Таблица 1. Характеристики использованных амфифильных сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов

№	Состав сополимеров				Метод синтеза	M <sub>n</sub>
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	[M <sub>1</sub> ] <sub>0</sub> : [M <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> : [M <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> , мол.%		
1	C <sub>1</sub> E <sub>11</sub> M	–	–	100:0:0	Б	3000
2	C <sub>1</sub> E <sub>11</sub> M	–	АА-С <sub>12</sub> -СК	50:0:50	А	–
3	C <sub>1</sub> E <sub>11</sub> M	C <sub>12-14</sub> E <sub>7</sub> M	АА-С <sub>12</sub> -СК	28:67:5	Б	33000
4	C <sub>1</sub> E <sub>11</sub> M	C <sub>12-14</sub> E <sub>7</sub> M	АА-С <sub>12</sub> -СК	27:63:10	Б	29000
5	C <sub>1</sub> E <sub>11</sub> M	C <sub>16-18</sub> E <sub>12</sub> M	–	40:60:0	А	9000
6	C <sub>1</sub> E <sub>11</sub> M	C <sub>16-18</sub> E <sub>12</sub> M	АА-С <sub>12</sub> -СК	28:67:5	Б	14000

Данные по скорости образования целевого катионного мономера в этих условиях использовались в качестве базы сравнения при оценке влияния добавок на проведение реакции. В случае проведения синтеза в кислой среде (рН 2) система становится гомогенной из-за растворимости в воде образующихся при избытке кислоты сернокислотных солей, присутствующих в системе дибутиламина и его производных. В этих условиях происходит снижение скорости (рис. 3, кр. 1), что может быть связано с тем, что в гомогенных условиях становятся невозможными межфазные переходы, благоприятно влияющие на реакцию.

В эмульсионной среде реакция Манниха протекает в гидрофобной аминной фазе, куда вовлекается часть метакриламида. Образующаяся при синтезе ДБАММА вода быстро выходит из зоны реакции, смещая равновесие в сторону продуктов. Одновременно по мере расхода МАА дополнительное его количество переходит из водной фазы в органическую, замедляя снижение концентрации этого реагента в зоне реакции. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводились в условиях образования водно-аминной эмульсии (концентрация сульфокислотных добавок была гораздо меньше концентрации аминных компонентов).

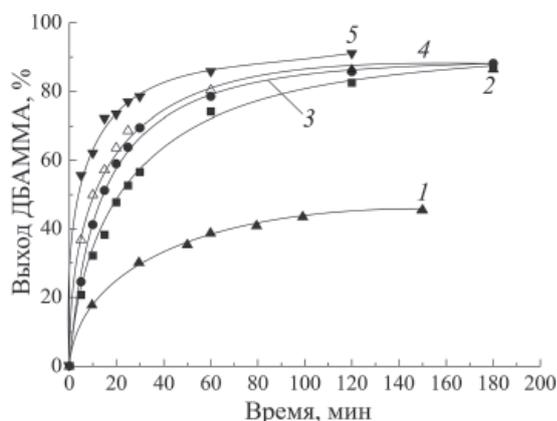


Рис. 3. Кинетические кривые образования ДБАММА, в гомогенной среде при рН 2 (1), в отсутствие добавок (2), в присутствии сополимера №6 – 0,2% мас. (3), 1,0% мас. (4), 4,0% мас. (5).

Введение в систему каталитических количеств низкомолекулярного ПАВ (АБСК) или полимерных добавок приводит к ускорению реакции. Кинетика накопления ДБАММА в таких экспериментах показана в табл. 2, примеры кинетических кривых представлены на рис. 3 (кр. 3–5). При оценке эффективности низкомолекулярных ПАВ, применяемых в качестве мицеллярных катализаторов различных реакций, обычно указывается массовая концентрация добавок. Но для сравнения дополнительного каталитического влияния сульфогрупп важно учитывать их молярную концентрацию.

Таблица 2. Влияние добавок на кинетику образования ДБАММА (номера полимеров соответствуют их номерам в таблице 1).

№ полимера	C**, % мас.	C <sub>SO<sub>3</sub>H</sub> • 10 <sup>5</sup> , г-экв/г	Конверсия МАА в ДБАММА, %									
			5	10	15	20	30	60	120	180	240	360
–	–	–	20,7	32,2	38,3	<b>47,7</b>	56,6	74,1	82,5	87,5	88,0	–
1	4,0	–	–	42,9	54,5	<b>61,4</b>	71,5	79,6	86,0	–	88,0	90,1
2	0,26	0,220	–	44,6	57,7	<b>69,5</b>	74,3	83,9	87,2	–	89,7	91,8
2	0,5	0,420	–	52,2	58,0	<b>67,6</b>	74,8	85,9	88,0	–	91,7	92,3
2	1,0	0,850	–	55,6	63,1	<b>70,1</b>	78,4	86,7	92,1	–	93,6	94,8
3	1,0	0,073	33,6	51,7	61,8	<b>68,0</b>	73,1	81,4	85,7	87,9	88,8	90,0
4	1,0	0,140	34,7	51,8	60,6	<b>65,8</b>	74,7	84,0	85,7	86,6	90,2	90,6
5	1,0	–	–	45,6	–	<b>61,1</b>	67,4	77,8	83,2	–	88,0	90,1
5	4,0	–	43,5	52,6	63,8	<b>66,2</b>	74,6	79,1	83,4	87,9	88,0	–
6	0,2	0,010	24,6	41,2	51,2	<b>59,0</b>	69,5	78,5	85,7	88,1	89,9	91,3
6	1,0	0,045	36,8	49,9	57,2	<b>63,6</b>	70,1	80,4	86,2	86,4	90,0	89,7
6	4,0	0,220	55,7	62,1	72,2	<b>73,5</b>	78,6	85,8	91,1	–	–	–
АБСК*	0,2	0,470	–	50,4	59,6	<b>65,9</b>	71,6	77,8	84,3	–	87,5	92,6
АБСК*	0,5	1,170	–	57,0	64,2	<b>68,5</b>	74,6	81,3	84,0	–	87,6	90,6
АБСК*	1,0	2,350	40,2	55,8	62,1	<b>67,0</b>	74,5	83,0	85,0	87,6	86,7	89,6

\* в качестве каталитической добавки в систему вводился АБСК; \*\* концентрация катализаторов в водной фазе

Поэтому в таблице 2 указаны оба варианта выражения концентраций вводимых катализаторов.

Реакция Манниха во всех экспериментах достигала равновесия, причем в эмульсионной среде равновесная конверсия мало зависела от строения и количества вводимых добавок, составляя 90–95%. Это соответствует общим представлениям – истинные катализаторы не должны влиять на равновесные конверсии (изменяя лишь скорость их достижения), однако в случае мицеллярного катализа равновесные конверсии в некоторых случаях могут несколько варьироваться.

В качестве простого и адекватного критерия скорости образования ДБАММА, с учетом сложности определения фактических концентраций реагентов в объеме водной, органической фазы и на их границе, была выбрана конверсия в целевой мономер через 20 минут после начала синтезов (K<sub>20</sub>). Для удобства сравнения результатов разных экспериментов в таблице 2 соответствующие данные выделены жирным шрифтом. Анализ полученных результатов позволил выявить две основные закономерности:

1. Введение неионогенных полимеров (№1, №5) ускоряет реакцию, но в несколько меньшей степени по сравнению с сульфосодержащими добавками. Так, при концентрации 1% мас. амфифильного сополимера C<sub>1</sub>E<sub>11</sub>M-C<sub>16-18</sub>E<sub>12</sub>M, в состав боковых цепочек которого, наряду с гидрофильными олигоэтиленгликолевыми цепочками, входят гидрофобные n-алкильные радикалы C<sub>16-18</sub>, показатель K<sub>20</sub> составил 61% (по сравнению с 64% при введении аналогичного количества сульфосодержащего полимера №6). Повышение концентрации такого амфифильного неионогенного сополимера до 4% мас. повысило конверсию до 66,2% (для сульфосодержащего полимера №6, имеющего такой же набор звеньев – 74% при той же концентрации). При использовании такого же количества гидрофильного гомополимера C<sub>1</sub>E<sub>11</sub>M показатель K<sub>20</sub> равен 61%. Введение сульфогрупп в такой полимер приводит к росту этого показателя до 68–70% (полимер №2).

2. При использовании низкомолекулярного ПАВ (АБСК) или гидрофильного сульфокислотного сополимера №2 повышение концентрации добавок от 0,2 до 1,0% практически не оказывает влияния на скорость реакции. Но в случае амфифильного сульфокислотного полимера №6 такое влияние заметно – K<sub>20</sub> составляет 59% (при 0,2% мас.) и 74% (при 4,0% мас.). Неионогенный амфифильный полимер №5 показал аналогичную тенденцию – 61% (при 1,0% мас.) и 66,2% (при 4,0% мас.).

Полученные результаты, в первую очередь, связаны с влиянием добавок на межфазные взаимодействия и с распределением исходного метакриламида между водной и органической фазами. На рис. 4 показаны данные по межфазному натяжению в модельной смеси вода-дибутиламин, которая близка по составу и свойствам к органической аминной фазе в исследуемой реакционной системе, но в

которой не протекают химические превращения и не происходит изменение состава эмульсии в ходе анализов. Во всех случаях при наиболее низких концентрациях добавок (до 0,003–0,007% мас.) происходит рост межфазного натяжения. Дальнейшее повышение концентрации низкомолекулярного ПАВ (АБСК) обеспечивает резкое снижение натяжения, но при концентрациях более 0,06% мас. начинается монотонное увеличение натяжения. При введении сульфокислотных полимеров приходит его снижение, причем гораздо большее в случае более амфифильного сополимера №6, содержащего звенья  $C_{16-18}E_{12}M$ , по сравнению с сополимерами  $C_{12}E_7M$  (№3 и №4).

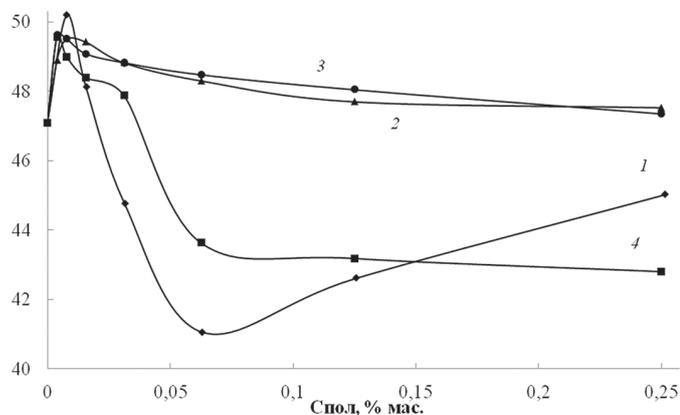


Рис. 4. Кривые межфазного натяжения в модельной системе вода-ДБА в присутствии АБСК (1), полимеров №3 (2), №4 (3), №6 (4).

Можно отметить также, что в случае всех добавок (АБСК, сульфокислотных или неионогенных полимеров) происходит стабилизация эмульсионных реакционных систем. Это выражается в том, что в отсутствие добавок при прекращении перемешивания происходит быстрое разделение водной и органической фаз, а в присутствии добавок образуются не расслаивающиеся эмульсии, разделение которых происходит лишь в результате центрифугирования.

Оценка возможного каталитического влияния сульфогрупп на протекание реакции Манниха в исследуемой системе весьма затруднена, т.к. изменение концентрации или строения вводимых добавок влияет на межфазное натяжение и на стабилизацию реакционных эмульсий. Дополнительным затрудняющим фактором стало довольно быстрое протекание реакции не только в присутствии, но и в отсутствие вводимых добавок (поэтому для ускорения реакции достаточно было стабилизации эмульсий). Наконец, особенностью исследуемых систем является дополнительное влияние ионных взаимодействий с участием сульфокислотных добавок и дибутиламиногрупп различных компонентов гидрофобной фазы. Можно предположить, такие взаимодействия способны дополнительно стабилизировать эмульсии.

Тем не менее, можно отметить отсутствие повышения скорости реакции при росте концентрации вводимого АБСК. Это указывает на отсутствие каталитического или стабилизирующего эффекта сульфогрупп в случае введения низкомолекулярного ПАВ. Для наиболее амфифильных полимерных добавок некоторое положительное влияние как введения сульфогрупп в макромолекулы, так и повышение их концентрации, не позволяет однозначно утверждать о наличии или отсутствии дополнительного эффекта кислотного катализа.

Таким образом, выявлено ускоряющее влияние добавок низкомолекулярного сульфокислотного ПАВ (алкилбензолсульфокислоты) и неионогенных или содержащих сульфокислотные звенья амфифильных сополимеров метокси- и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов на синтез по реакции Манниха перспективного катионного мономера – N-(дибутиламинометил)метакриламида, протекающий в водно-аминной эмульсии. Показано влияние на каталитический эффект концентрации добавок и строения сополимеров. Однако для разделения эффектов мицеллярного катализа и сульфокислотного катализа при использовании исследуемых добавок для ускорения кислотно-катализируемых реакций, проводимых в водных эмульсиях, более подходящими объектами должны стать реакции без участия аминных реагентов и не протекающие в отсутствие кислот.

### Благодарности

Проведенные исследования сульфосодержащих полимеров проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 21-73-00271; исследования неионогенных полимеров 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).

### Литература

- Hubbe, M.A. Prospects for Maintaining Strength of Paper and Paperboard Products While Using Less Forest Resources: A Review / M.A. Hubbe // *BioResources*. – 2013. – Vol. 9, N 1. – P. 1634–1763.
- Li, S. Flocculating and dewatering performance of hydrophobic and hydrophilic solids using a thermal-sensitive copolymer. *Water Science and Technology* / S. Li, Y. Liao, G. Li // *Wat. Sci. Tech.* – 2017. Vol. 76, N 3. – P. 694–704.
- Kazantsev, O.A. Dependence of efficiency of polyalkyl acrylate-based pour point depressants on composition of crude oil / O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, A.A. Moikin et al. // *Egypt. J. of Pet.* – 2021. Vol. 30, N3. – P. 21–26.
- Kazantsev, O.A. Two-stage one-pot synthesis of N-(дибутиламинометил)метакриламиды по реакции Манниха в мягких условиях с высоким выходом / O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, M.V. Savinova et al. // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 5, N9. – P. 1791–1797.
- Khan, M.N. Micellar Catalysis / M.N. Khan // *Surfactant Science Series*. – 2007. – Vol. 133. – P. 504.
- Sorella, G. Recent advances in catalysis in micellar media / G. Sorella, G. Strukul, A. Scarso // *Green Chem.* – 2015. – Vol. 17, N2. – P. 644–683.
- Березин, И.В. Физико-химические основы мицеллярного катализа / И.В. Березин, К. Мартинек, А.К. Яцимирский // *Успехи химии*. – 1973. – Т. 42, №10. – С. 1729–1756.
- Blicke, F.F. The Mannich Reaction / F.F. Blicke // *Organic Reactions*. – 2011. Vol. 1. – P. 303–341.
- Tramontini, M. Further advances in the chemistry of Mannich bases / M. Tramontini, L. Angiolini // *Tetrahedron*. – 1990. – Vol. 46, N6. – P. 1791–1837.
- Roman, G. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design / G. Roman // *Eur. J. Med. Chem.* – 2015. – Vol. 89. – P. 743–816.
- Laschewsky, A. Molecular Concepts, Self-Organisation and Properties of Polysoaps / A. Laschewsky // *Adv. Polym. Sci.* – 1995. – Vol. 124. – P. 1–86.
- Pashirova, T.N. Self Assembled Quaternary Ammonium Containing Comb-Like Polyelectrolytes for the Hydrolysis of Organophosphorus Esters: Effect of Head Groups and Counter-Ions / T.N. Pashirova, P.A. Fetin, M.V. Kadnikov et al. // *ChemPlusChem*. – 2020. – Vol. 85. – P. 1939–1948.
- Vancoillie, G. Thermoresponsive poly(oligo ethylene glycol acrylates) / G. Vancoillie, D. Frank, R. Hoogenboom // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 39, N6. – P. 1074–1095.
- Matsumoto, M. Self-assembly of amphiphilic block pendant polymers as microphase separation materials and folded flower micelles / M. Matsumoto, M. Takenaka, M. Sawamoto, T. Terashima // *Polym Chem.* – 2019. – Vol. 10, N 36. – P. 4954–4961.
- Kamorin, D.M. Synthesis and thermoresponsive properties of polymethacrylate molecular brushes with oligo(ethylene glycol)-block-oligo(propylene glycol) side chains / D.M. Kamorin, A.S. Simagin, D.V. Orekhov et al. // *Polymer Bulletin*. – 2021. – Vol. 78. – P. 8599–8616.
- Sivokhin, A. Random and Diblock Thermoresponsive OEGMA-based Copolymers Synthesized via Photo-Induced RAFT Polymerization / A. Sivokhin, D. Orekhov, O. Kazantsev et al // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, P. 137.
- 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 // *Polym Chem.* – 2017. – Vol.8, N 46. – P. 7248–7259.

18. Sivokhin, A.P. Amphiphilic thermo-responsive copolymer brushes: synthesis, characterization and self-assembly into flower-like micelles / A.P. Sivokhin, D.V. Orekhov, O.A. Kazantsev et al. // *Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 53, N5. – P. 655–665.
  19. Terashima, T. Single-Chain Nanoparticles via Self-Folding Amphiphilic Copolymers in Water / T. Terashima, M. Sawamoto // *Single-Chain Polymer Nanoparticles*. – 2017. – P. 313–339.
  20. Frisch, H. Macromolecular Superstructures: A Future Beyond Single Chain Nanoparticles / H. Frisch, B. T. Tuten, C. Barner-Kowollik // *Isr. J. Chem.* – 2020. – V. 60 – P. 1–15.
  21. Terashima, T. Synthesis and Single-Chain Folding of Amphiphilic Random Copolymers in Water / T. Terashima, T. Sugita, K. Fukae, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – P. 589–600.
  22. Rubio-Cervilla, J. Advances in Single-Chain Nanoparticles for Catalysis Applications / J. Rubio-Cervilla, E. González, J. Pomposo // *Nanomaterials*. – 2017. – Vol. 7, N10. – P. 341–361.
  23. Rothfuss, H. Single-Chain Nanoparticles as Catalytic Nanoreactors / H. Rothfuss, N.D. Knöfel, P.W. Roesky, C. Barner-Kowollik // *JACS*. – 2018. – Vol. 140, N18. – P. 5875–5881.
  24. Artar, M. Catalysis Inside Folded Single Macromolecules in Water / M. Artar, A.R. Palmans // *Effects of Nanoconfinement on Catalysis, Fundamental and Applied Catalysis*. – 2017. – P. 105–123.
  25. Симагин, А.С. Амино- и сульфосодержащие молекулярные щетки на основе олигоэтиленгликоль(мет)акрилатов – синтез и свойства в растворах / А.С. Симагин, М.В. Савинова, Д.М. Каморин и др. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2022. – Т. 64. – №2. – С. 251–264.
  26. Орехов, Д.В. Амфифильные свойства алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов и сополимеров на их основе / Д.В. Орехов, К.В. Ширшин, М.В. Савинова и др. // *Пластические массы*. – 2019. – №7–8. – С. 38–41.
- 
-