

СИНТЕЗ ПОЛЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСФЕР НА ОСНОВЕ *N,N*-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. А. Кузнецов, М. С. Лавлинская, А. В. Сорокин, Д. В. Быковский

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 09.08.2018 г.

Аннотация. Цель работы состоит в получении дисперсии полых полимерных сфер на основе *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата. Их синтез осуществлялся в два этапа. На первом в условиях гетерофазной полимеризации в обратной эмульсии получены частицы сетчатого сополимера гидрофильного *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) и гидрофобного сшивающего агента дивинилбензола (ДВБ), стабилизированные кремнийорганическим ПАВ α,ω -бис[гидрокси-9-этоксипропил]полидиметилсилоксан. Представленные условия синтеза позволяют достичь желаемой геометрии и ориентации звеньев формирующейся полимерной сетки, а нетрадиционный эмульгатор способствует образованию системы с узким распределением частиц по размерам. На втором этапе полимер выделяли из эмульсии и диспергировали с помощью УЗ-дезинтегратора в подкисленной дистиллированной воде. Под действием кислой среды и внешнего воздействия происходит переориентация фрагментов полимерной сетки: гидрофильные остатки ДМАЭМА оказываются на поверхности частицы, а гидрофобные фрагменты ДВБ – внутри. Наличие полости внутри полученных частиц доказано методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Из данных динамического светорассеяния установлено, что 97 % частиц дисперсии имеют гидродинамический радиус R_h 88 нм, что коррелирует с данными ПЭМ. Частицы характеризуются отрицательной величиной электрокинетического потенциала (-20.4 мВ), обусловленного формированием адсорбционного слоя эмульгатора на поверхности полимера. Нами изучено влияние присутствия электролитов NaCl, CaCl₂ и LaCl₃ в интервале концентраций 0.05-0.5 М (для хлорида лантана - мМ) на размер полученных частиц. Установлено, что в случае всех рассматриваемых электролитов сначала наблюдается уменьшение размеров частиц дисперсии, а затем их некоторое увеличение. Уменьшение величин гидродинамических радиусов частиц дисперсии в присутствии электролитов также подтверждает наличие полости, а дальнейшее их возрастание обусловлено процессом коагуляции. Также стоит отметить, что частицы практически не меняют свой размер в присутствии 0.15 М раствора NaCl, соответствующего концентрации электролита в плазме крови человека. На основании проведенных исследований можно сделать предположение, что устойчивость дисперсии полых полимерных наносфер обусловлена совокупным действием как электростатического, так и структурно-механического факторов.

Ключевые слова: *N,N*-диметиламиноэтилметакрилат, эмульсионная полимеризация, полые наносферы

Стимулочувствительные или *smart*-полимеры, изменяющие свои свойства под действием внешних факторов, таких как температура или pH среды, находят применение в различных областях знания [1-9]. Расширять области использования этих материалов возможно посредством их модификации. Осуществлять этот процесс можно несколькими способами, такими как проведение сополимеризации с мономерами, обладающими желаемыми свойствами, создания интерполимерных некова-

лентно связанных ассоциатов, а также придания им специфических размеров и архитектуры [2-8].

Отдельно стоит отметить, что ряд стимулочувствительных полимеров, таких как поли-*N*-винилкапролактан и поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилат, характеризуются высокими гидрофильностью и комплексообразующей способностью, а также низкой токсичностью [1-7]. Наличие этих свойств позволяет использовать их в биомедицинских целях, например, для создания векторов для адресной доставки различных лекарственных препаратов [9]. Одним из ключевых моментов применения полимеров как носителей

является размер их частиц, образующихся при попадании полимера в водную среду. Наиболее доступный способ его регулирования – это введение в гидрофильную матрицу гидрофобных звеньев, способствующих сжатию полимерной частицы в воде [10]. Используя различные техники синтеза можно также задать архитектуру образующейся частицы, и получить, например, полые сетчатые наночастицы. Такие объекты могут выступать в роли наноконтейнеров для лекарственных субстанций, которые благодаря наличию термо- и pH-чувствительности способны к контролируемому выпуску препаратов. Таким образом достигается пролонгированность действия последних [9].

В связи с этим, цель настоящей работы – синтез полых наносфер на основе *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

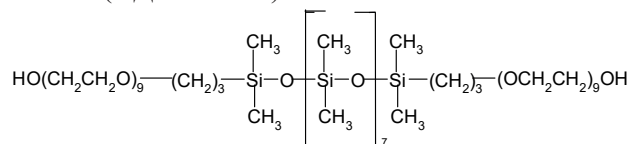
Для синтеза полых полимерных наносфер использовали мономер *N,N*-диметиламиноэтилметакрилатом, (*Sigma Aldrich*, Германия), который характеризуется $T_{\text{кин}} = 182-189\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 760 мм рт.ст.; $\rho = 0.933\text{ г/см}^3$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$); $n_{\text{D}}^{20} = 1.4390$.

Товарный мономер использовали без предварительной очистки ввиду его высокой реакционной способности.

В качестве сшивающего агента использовали дивинилбензол (ДВБ), (*Sigma Aldrich*, Германия), характеризующийся $T_{\text{кин}} = 198\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 760 мм рт.ст.; $\rho = 0.910\text{ г/см}^3$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$); $n_{\text{D}}^{20} = 1.561$.

Товарный мономер перегоняли с добавлением ингибитора гидрохинона под вакуумом, отбирая фракцию $64-66\text{ }^{\circ}\text{C}/2.5\text{ мм рт. ст.}$, что отвечает литературным данным.

В качестве стабилизатора использовали водонерастворимое кремнийорганическое ПАВ α,ω -бис[гидрокси-9-этоксипропил]полидиметилсилоксан (ПДМС-ПЭО):



с молярной массой – 1560 г/моль , $\rho = 1.016\text{ г/см}^3$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4462$.

Эмульгатор предоставлен кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений им. акад. С.С. Медведева Института тонких химических технологий Российского технологического университета, г. Москва. Эмульгатор использовали без дополнительной очистки.

Синтез полых частиц ДМАЭМА-ДВБ осуществляли в условиях обратной эмульсии по следующей методике. В 150 см^3 толуола растворяли 1.973 мл ПДМС-ПЭО. В 10 см^3 0.1 N водного раствора NaCl растворяли 1.733 см^3 ДМАЭМА и 0.0175 см^3 ДВБ. Растворы сливали в коническую колбу и обрабатывали на УЗ-диспергаторе в течение 15 минут. После этого эмульсию переносили в трехгорлую круглодонную колбу, снабжённую верхнеприводной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Смесь нагревали до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ при перемешивании $250-300\text{ об/мин}$. При достижении $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ вносили через холодильник раствор 0.0175 г ДАК в 18 см^3 толуола. Выдерживали смесь при перемешивании и $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч. После окончания синтеза смесь охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся полимер отделяли на делительной воронке, помещали в стакан, содержащий 100 см^3 0.1 N водного раствора HCl и 0.01 см^3 ПДМС-ПЭО и диспергировали с помощью ультразвука в течение 20 минут. Полученную дисперсию очищали от избытков соляной кислоты и эмульгатора диализом через полупроницаемую целлофановую мембрану, предварительно вымоченную в дистиллированной воде. Контроль диализа осуществляли с помощью pH-метрии.

Гидродинамический радиус частиц дисперсии, R_h , определяли методом динамического светорассеяния в стеклянных кюветах на модульном спектрометре статического и динамического светорассеяния «*Photocor Complex*», оборудованным He-Ne лазером с длиной волны $\lambda = 632.8\text{ нм}$. Результаты обрабатывали с помощью программного пакета «*DynaLS*».

Измерение величины электрокинетического (ζ) потенциала проводили методом лазерного доплеровского микроэлектрофореза на приборе *Zetasizer Nano (Malvern Instruments, США)* в кюветах, оснащенных золотым электродом.

Для определения размера, формы и архитектуры полимерных частиц в растворах применена просвечивающая электронная микроскопия, выполненная на электронном микроскопе *Libra 120 (Carl Zeiss, Германия)*.

Величину температуры объемного фазового перехода определяли визуальным методом с помощью терморегулятора *IKA ETS-D5 (IKA, США)*. 20 мл синтезированной очищенной дисперсии нагревали в термостатируемом сосуде со скоростью $0.2\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$. За величину температуры объемного фазового перехода принимали опалесценцию дисперсии.

Влияние растворов электролитов NaCl, CaCl₂, LiCl₃ с концентрацией в диапазоне 0.05-0.5 М (для хлорида лантана — в мМ) на гидродинамический радиус R_h частиц дисперсии исследовали методом динамического светорассеяния. Для этого 1 мл дисперсии помещали в 20 мл раствора электролита, встряхивали и анализировали с помощью *Photocor Complex*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальной полимеризацией в обратной миниэмульсии, стабилизированной кремнийорганическим водонерастворимым ПАВ α, ω -бис[гидрокси-9-этоксипропил]полидиметилсилоксан, в присутствии инициатора азодизобутиронитрил получены полимерные сетчатые наносферы на основе ДМАЭМА и ДВБ.

Выбор нетрадиционного стабилизатора обусловлен, в первую очередь, его экологичностью и низким расходом. В отличие от классических ПАВ, используемых в количестве 5-6 % масс, кремнийорганические эмульгаторы легко отделяются от водной фазы, при этом эффективно снижая поверхностное натяжение при содержании 0.1 % масс [11]. Кроме того, известно [12], что применение кремнийорганических ПАВ в качестве стабилизаторов гетерофазной полимеризации способствует получению частиц с узким распределением по размерам.

Механизм полимеризации можно представить следующим образом. Капли воды, диспергированные в толуольной фазе, стабилизируются за счет адсорбции на границы раздела фаз ПДМС-ПЭО. Способ синтеза полимера в обратной эмульсии выбран из-за возможности создания желаемой ориентации мономеров на границе раздела масло/вода. В таких условиях полученный полимер ориентируется своим полярным гидрофильным фрагментом $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, входящим в состав мономера ДМАЭМА, внутрь формирующейся частицы, а углеводородным радикалом и неполярным ДВБ – в масляную фазу. С введением инициатора в систему и достижением температуры, необходимой для его распада, начинается процесс инициирования и роста полимерных цепей вокруг капли воды с сохранением желаемой ориентацией гидрофильных и гидрофобных фрагментов. Из литературных данных известно [11-12], что кремний органические ПАВы не совместимы с полимерами, поэтому образующийся нерастворимый полимер вытесняется на границу раздела фаз. В этом случае межфазный адсорбционный слой

формируется из вытесненного полимера и надмолекулярных агрегатов ПДМС-ПЭО.

В виду термодинамической неустойчивости обратных эмульсий [13], полученные частицы в процессе полимеризации выделялись в отдельную фазу. После окончания процесса, полимерная фаза отделялась от жидкой фазы и диспергировалась под действием ультразвукового дезинтегратора в 0.1 N HCl в присутствии ПДМС-ПЭО. В результате этого происходит переориентация полученных частиц полярной гидрофильной частью ДМАЭМА в водную, т.е. наружную, фазу, а гидрофобной – углеводородной – частью внутрь.

Величина pH полученной дисперсии составляла 1.26. Продукт очищали от избытка соляной кислоты и свободного ПАВ диализом через полупроницаемую целлофановую мембрану против дистиллированной воды. Контроль диализа осуществляли pH-метрией. После окончания диализа pH системы равен 6.92, что близко к нейтральному значению.

После завершения очистки определяли гидродинамический радиус полученных частиц R_h . На рис. 1 представлена гистограмма распределения синтезированных частиц по размерам, полученная методом динамического светорассеяния.

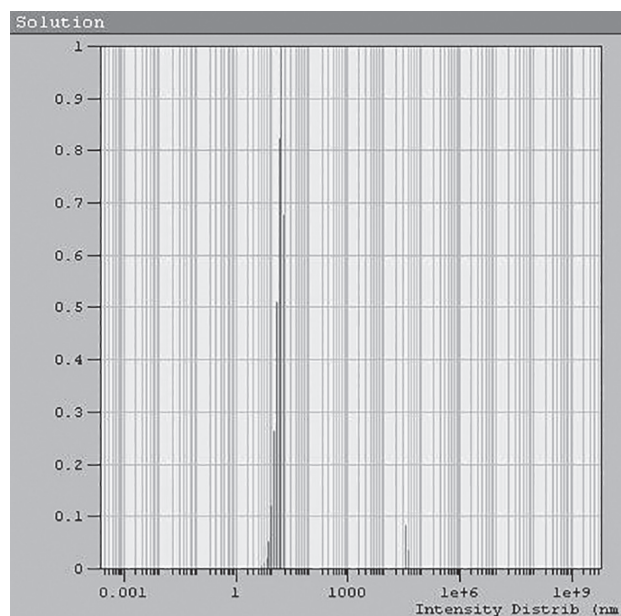


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц дисперсии по размерам

Как видно из экспериментально полученных данных, 97 % синтезированных частиц имеют гидродинамический радиус 88 нм, т.е. получена монодисперсная наноразмерная система. Для визуализации полученных частиц использован ме-

Таблица 1.

Характеристика полученной дисперсии
ДМАЭМА-ДВБ

Характеристика	Показатель
Сухой остаток, %	0.11
pH	6.92
R_h , нм	88
ζ -потенциал, мВ	-20.4
VPTT, °C	39.5

тод просвечивающей электронной микроскопии в светлополевом режиме (рис. 2). Результаты определения размеров частиц, полученные с помощью ПЭМ и ДРС, коррелируют между собой. Частицы, представленные на микрофотографии, имеют в центре более светлые области. Это подтверждает образование полых наноразмерных частиц.

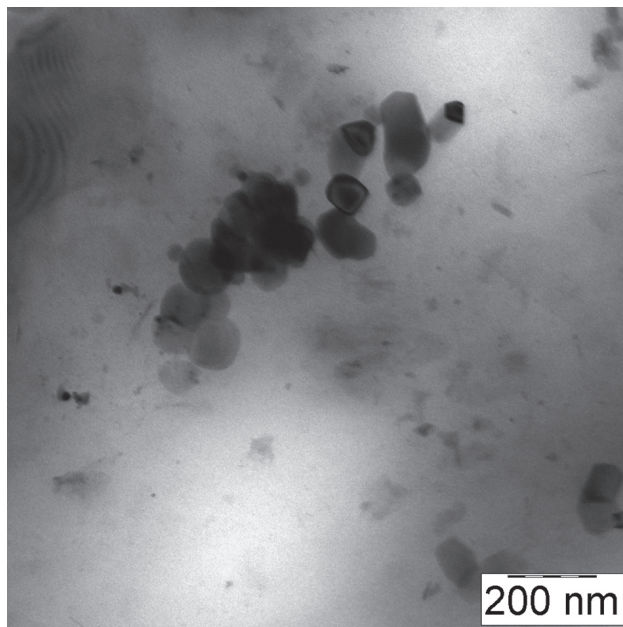


Рис. 2. ПЭМ-изображение частиц дисперсии

Величина электрокинетического (ζ) потенциала синтезированных частиц составляет -20.4 мВ, что согласуется с литературными данными [10-11]. Величина электрокинетического потенциала обусловлена образованием плотного адсорбционного слоя на поверхности полых микросфер, состоящего из надмолекулярных агрегатов ПДМС-ПЭО.

Из литературных данных известно [14-18], что водные растворы полимеров на основе ДМАЭМА обладают термочувствительными свойствами, а именно нижней критической температурой растворения (НКТР). В связи с чем, нами была определена величина температуры объемного фазового перехода (volume phase transition temperature, VPTT) – аналог НКТР для редко сшитых сетчатых частиц. Величина VPTT, определенная визуальным методом, составляла 39.5 °C.

Таким образом, получены устойчивые наноразмерные полые полимерные частицы, стабилизированные кремнийорганическим ПАВ, обладающие VPTT, величина которой лежит в физиологическом интервале температур.

В таблице 1 представлены сводные характеристики полученной дисперсии ДМАЭМА-ДВБ, стабилизированной ПДМС-ПЭО.

Хорошо известно, что присутствие ионов металлов в полимерных дисперсиях может повлиять на размеры полимерных частиц, а также вызвать коагуляцию или перезарядку поверхности [19-20]. В связи с этим методом динамического светорассеяния нами изучено влияние присутствия электролитов NaCl, CaCl₂ и LaCl₃ в интервале концентраций 0.05-0.5 М (в мМ для хлорида лантана) на величину гидродинамического радиуса. Результаты исследования представлены на рис. 3.

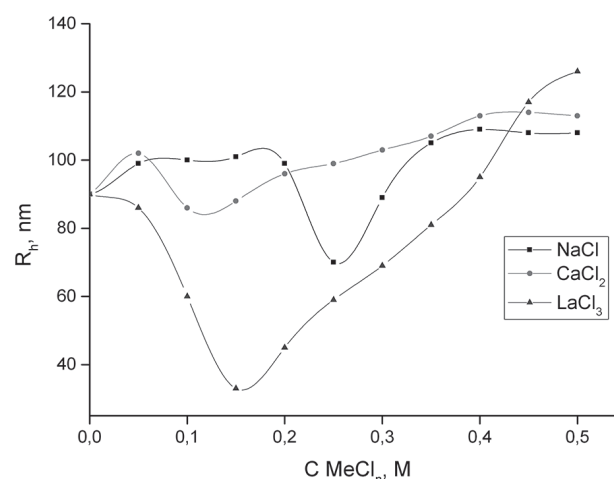


Рис. 3. Зависимость размеров частиц дисперсии от концентрации электролита (в мМ для хлорида лантана)

Как видно из полученных данных, в присутствии всех рассматриваемых электролитов сначала происходит уменьшение величины R_h с ярко выраженным минимумом, после чего наблюдается увеличение размеров. Подобное поведение, по-видимому, связано с первоначальным сжатием частицы и сокращением внутренней полости частицы и последующим их слипанием, обусловленным сжатием двойного электрического слоя, сформированного вокруг наносфер.

Стоит отметить, что сила воздействия электролитов на наносферы коррелирует с лиотропными рядами Гоффмейстра.

Не менее важной характеристикой является и устойчивость частиц к присутствию электролита.

На рис. 4 представлена зависимость гидродинамического радиуса частиц от присутствия 0.15 М NaCl во времени. Такая концентрация электролита для эксперимента выбрана исходя из того, что она соответствует его содержанию в плазме крови человека и позволяет получить представление об возможности использования полученных частиц в качестве векторов адресной доставки лекарственных средств. Как видно из представленной зависимости, гидродинамический радиус частиц практически не меняется в присутствии такого количества хлорида натрия. Это позволяет сделать вывод, что частицы устойчивы к воздействию электролита в указанной концентрации.

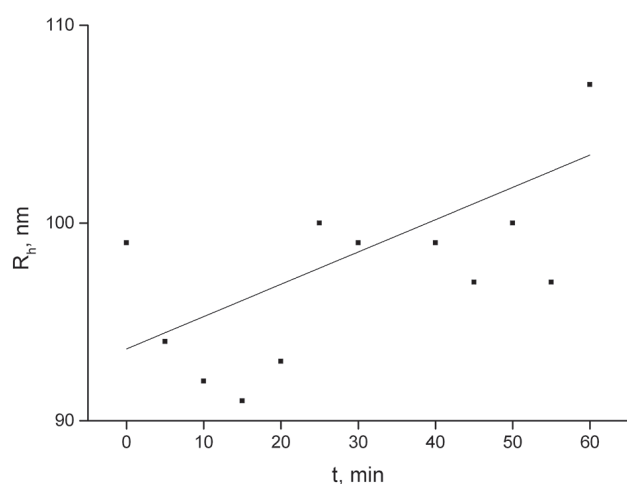


Рис. 4. Зависимость размеров частиц дисперсии в присутствии 0.15 М раствора NaCl от времени

На основании литературных данных о строении межфазного адсорбционного слоя [11, 12, 19-20], данных о величине электрокинетического потенциала и влиянию электролитов, можно предположить, что устойчивость полученной дисперсии полимерных микросфер обусловлена совместным влиянием структурно-механического и электростатических факторов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, получены полые сетчатые монодисперсные наносферы на основе *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата и дивинилбензола, стабилизированные водонерастворимым кремнийорганическим ПАВ. Установлено, что дисперсия стабилизирована за счет структурно-механического и электростатического фактора. Показано, что присутствие хлоридов натрия, кальция и лантана не вызывают значительного увеличения размера полученных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. Москва, Наука, 1998, 252 с.
2. Hu J., Li S. // Prog Polym Sci. 2013. Vol. 39, № 6. pp. 1096-1143.
3. Kuznetsov V.A., Kushchev P.O., Blagodatskikh I.V., Ostankova I.V., Sleptsova O.V. // Colloid Polym Sci. 2016. Vol. 294. pp. 889-899.
4. Шаталов Г.В., Лавлинская М.С., Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Кузнецов В.А. // Журн. прикладной химии. 2016. Т. 89, № 1. С. 112-118.
5. Лавлинская М.С., Шаталов Г.В., Пахомова О.А., Мокшина Н.Я., Кузнецов В.А. // Изв. вузов. химия и хим. Технол, 2016. Т. 59, № 7. С. 55-60.
6. Мокшина Н.Я., Быковский Д.В., Шаталов Г.В. // Журн. аналит. химии, 2016, Т. 71, № 2. С. 208-211.
7. Ivanova A.S. // J Polym Sci. 2017. Vol. 59, № 3. pp. 281-287.
8. Cortez-Lemus N.A., Licea-Claverie A // Prog Polym Sci. 2015. Vol. 53, No 2. pp. 1-51.
9. Kabanov A.V., Vinogradov S.V. // Angew Chem Int Ed. 2009. Vol. 48. pp. 5418-5429
10. Öztürka T, Göktaş M, Hazerb B // J Macromol Sci, Part A. 2011. Vol. 48. pp. 265-272.
11. Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Царькова М.С., Гусев С.А. Новейшие достижения в области гетерофазной полимеризации: учебное пособие под ред. проф. С.А. Кедика. – М.: ЗАО ИФТ, 2018. – 352 с.
12. Грицкова И.А., Шрагин Д.И., Левачев С.М., Ежова А.А., Милушкова Е.В., Копылов В.М., Гусев С.А., Прокопов Н.И., Лобанова Н.А. // Тонкие химические технологии. 2016.Т. 11, № 2. С. 5-16.
13. Иванова Е.М. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2007, 116 с.
14. Fournier D., Hoogenboom R., Thijs H.M.L., Paulus R.M., Schubert U. S. // Macromol. 2007. V. 40. p. 915-920.
15. Du R., Zhao J. // J Membr Sci. 2004. Vol. 238. pp. 183-188.
16. Jones R. A., Poniris M. H., Wilson M. R. // J. Controlled Release. 2004. Vol. 96. pp. 379-391.
17. Hinrichs W. L. J., S-Nieuwenbroek N. M. E., van de Wetering, P., Hennik W. E. // J Controlled Release. 1999. Vol 60. pp. 249-259.
18. Kurisawa M., Yokoyama M., Okano T. // J Controlled Release. 2000. Vol. 69. pp.127-137.
19. Вережников В.Н. Коллоидная химия по-

верхностно-активных веществ: учебное пособие / В.Н. Вережников, И.Н. Гермашева, М.Ю. Крысин, СПб: Издательство "Лань", 2015, 304 с.

20. Laukkanen A, Wiedmer S, Varjo S., Riekkola M.-L., Tenhu H. // Colloid Polym Sci. 2002. Vol. 280. pp. 65-70.

*Воронежский государственный университет
Кузнецов В. А., д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии
e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com*

*Voronezh State University
Kuznetsov V. A., PhD., DSci., Full Professor, dept of macromolecules compounds and colloid chemistry
e-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com*

*Лавлинская М. С., к.х.н., младший научный сотрудник, базовая кафедра «Молекулярная биотехнология»
e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com*

*Lavlinskaya M. S., PhD (Chem), junior researcher of molecular biotechnology dept.
e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com*

Сорокин А. В., магистрант второго года обучения кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии

Sorokin A. V., master, dept of macromolecules compounds and colloid chemistry

*Быковский Д. В., аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии
e-mail: nasredinne@mail.ru*

*Bykovskiy D. V., post-graduate student, of dept macromolecules compounds and colloid chemistry
e-mail: nasredinne@mail.ru*

SYNTHESIS OF THE HOLLOW POLYMERIC NANO SPHERES BASED ON *N,N*-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE

V. A. Kuznetsov, M. S. Lavlinskaya, A. V. Sorokin, D. V. Bykovskiy

Voronezh State University

Abstract. The goal of this work is synthesis of the hollow polymeric nano spheres based on *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate. Synthesis of the nano spheres is carried out in two stages. First, cross-linked copolymer of hydrophilic *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) and hydrophobic divinylbenzene (DVB) was obtained by precipitation water-in-oil emulsion polymerization stabilized with silicone organic surfactant named α,ω -bis[hydroxy-9-ethoxypropyl]polydimethylsiloxane. The choice of the non-traditional surfactant is due to ability to form monodispersing system. Second, the synthesized copolymer was removed from the emulsion and dispersed with ultra-sonication in acidic water medium. Trans-orientation of the 3D-polymeric network occurs in this case, e.g. hydrophilic DMAEMA links are transferred to particle surface, and hydrophobic DVB links are inside the particle. Presence of the hollow inside the particles confirmed by transmission electron microscopy (TEM). Established via dynamic light scattering that 97 % of the obtained particles possess the value of hydrodynamic radius R_h equals 88 nm, which correlated with TEM data. The particle surface characterized by cumulative negative zeta-potential (-20.4 mV) related to the formation of the surfactant adsorption layer on the particle surface. The influence of the NaCl, CaCl₂ и LaCl₃ presence on particle sizes also investigated. Found that particle sizes firstly are decreased, after that, R_h values are slightly increased in a concentration range of 0.05-0.5 M for all salts (in mM for LaCl₃). The decreasing of the R_h values in an electrolyte presence also confirmed a hollow presence inside the particles. Based on carried out researching concluded that dispersion of DMAEMA-DVB hollow particles are stabilized by cumulative influence both electrostatic and structure-mechanical factors. To sum up, hollow polymeric nano spheres based on *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate were synthesized.

Keywords: *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate, emulsion polymerization, hollow nano spheres

REFERENCES

1. Kirsh Yu.E. Water Soluble Poly-N-Vinylamides: Synthesis and Physicochemical Properties. London: Methuen & Co. Ltd, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998, 240 p.
2. Hu J., Li S., Prog Polym Sci, 2013, Vol. 39, № 6, pp. 1096-1143. DOI: 10.1007/s10965-013-0317-z Available at: www.sciencedirect.com (accessed 07.08.2018)
3. Kuznetsov V.A., Kushchev P.O., Blagodatskikh I.V., Ostankova I.V., Sleptsova O.V., Colloid Polym Sci, 2016, Vol. 294, pp. 889-899. DOI: 10.1007/s00396-016-3843-5 Available at: www.link.springer.com (accessed 07.08.2018)
4. Shatalov G.V., Lavlinskaya M.S., Mokshina N.Ya., Pakhomova O.A., Kuznetsov V.A., Rus J App Chem, 2016, Vol. 89, No 1, pp. 140-146. DOI: 10.1134/S1070427216010225 Available at: www.link.springer.com (accessed 07.08.2018)
5. Lavlinskaya M.S., Shatalov G.V., Pakhomova O.A., Mokshina N. Ya., Izv Vyssh Uchebn Zaved. Khim Khim Tekhnol, 2016, Vol. 59, No 7, pp. 55-60.
6. Mokshina N.Ya., Bykovskii D.V., Shatalov G.V., J Analyt Chem 2016, V. 71, No 2, pp. 201-204. DOI:10.1007/s00289-017-2091-2 Available at: www.link.springer.com (accessed 07.08.2018)
7. Ivanova A.S., J Polym Sci, 2017, Vol. 59, № 3, pp. 281-287. DOI: 10.1163/156856204323046870 Available at: www.sciencedirect.com (accessed 07.08.2018)
8. Cortez-Lemus N.A., Licea-Claverie A., Prog Polym Sci, 2015, Vol. 53, No 2, pp. 1-51. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.05.002 Available at: www.sciencedirect.com (accessed 07.08.2018)
9. Kabanov A.V., Vinogradov S.V., Angew Chem Int Ed, 2009, Vol. 48, pp. 5418-5429 DOI: 10.1002/anie.200900441 Available at: www.sciencedirect.com (accessed 07.08.2018)
10. Öztürka T, Göktaş M, Hazerb B., J Macromol Sci, Part A, 2011, Vol. 48, pp. 265-272. DOI: 10.1134/S0012500815110014 Available at: www.sciencedirect.com (accessed 07.08.2018)
11. Grickova I.A., Prokopov N.I., Tsarkova M.S., Gusev S.A. Noveishie dostizheniya v oblasti geterofaznoy polymerizatsii: uchebnoe posobie pod red. prof. Kedika S.A. (The newest achievements in a range of emulsion polymerization). Moscow, ZAO IFT, 2018, 352 p. (in Russian)
12. Grickova I.A., Shragin D.I., Levachev S.M., Ezhova A.A., Milushkova E.V., Kopylov V.M., Gusev S.A., Prokopov N.I., Lobanova N.A., Fine chem tech, 2016, vol. 11, No. 2, pp. 5-16.
13. Ivanova E.M. Dis...kand. chem. sci. Moscow, 2007, 116 p.
14. Fournier D., Hoogenboom R., Thijs H.M.L., Paulus R.M., Schubert U.S., Macromol, 2007, V. 40, p. 915-920. DOI:10.1007/s10965-013-0317-r Available at: www.acs.org (accessed 07.08.2018)
15. Du R., Zhao J., J Membr Sci, 2004, Vol. 238, pp. 183-188. DOI: 10.1007/s10924-017-1062-x Available at: www.sciencedirect.com (accessed 07.08.2018)
16. Jones R. A., Poniris M. H., Wilson M. R., J Controlled Release, 2004, Vol. 96, pp. 379-391. DOI: 10.1134/S256984145807110279 Available at: www.sciencedirect.com (accessed 07.08.2018)
17. Hinrichs W. L. J., S.-Nieuwenbroek N. M. E., van de Wetering, P., Hennik W. E., J Controlled Release, 1999, Vol 60, pp. 249-259. DOI: 10.1134/S1070425869514833279 Available at: www.sciencedirect.com (accessed 07.08.2018)
18. Kurisawa M., Yokoyama M., Okano T., J Controlled Release, 2000, Vol. 69, pp.127-137. DOI: 10.1134/S1070428007110279 Available at: www.sciencedirect.com (accessed 07.08.2018)
19. Verezhnikov V.N. Kolloidnaya khimiya poverkhnostno-aktivnykh veschestv: uchebnoe posobie (Colloid chemistry of the surfactants) / V.N.Verezhnikov, I.N. Germasheva, M.Yu. Krysin. S-Petersburg, «Lan'», 2015, 304 p. (in Russian)
20. Laukkanen A, Wiedmer S, Varjo S., Riekkola M.-L., Tenhu H., Colloid Polym Sci, 2002, Vol. 280, pp. 65-70. DOI:10.1007/s10985-013-0237-2 Available at: www.link.springer.com (accessed 07.08.2018)