

Н-изопропилакриламид негізіндегі катион типті жаңа суда еритін сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу

¹Аликулов А.Ж. *, ¹Мун Г.А.,
¹Тоқтабаева А.К., ¹Рахметуллаева
Р.К., ²Ю В.К., ²Мухаметканова А.М.,
³Сейлханов Т.М.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан
²Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан
³Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау қ., Қазақстан
*E-mail: alikulov.adilet@gmail.com

Жұмыста алғаш рет N-изопропилакриламид (НИПААм) және N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин (ВОЭЦЭА) негізіндегі жаңа суда еритін катион типті сополимерлер заттық иницирлеу жолымен радикалды сополимерлеу арқылы синтезделіп алынды. Синтез спирттік ерітіндіде герметикалық жабық молибден шынысынан жасалған ампулада 60°C температурада 2 сағат жүргізілді. Инициатор ретінде 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН) қолданылды. Алынған сополимерлер қайнаған суда екі рет тұндырылды және 24 сағат бойы вакуумды кептіргіште кептірілді. Сополимерлердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерлерінің инфрақызыл спектрлері түсірілді. Сополимерлердің термиялық деструкциясын зерттеу мақсатында термогравиметриялық талдаулар жүргізілді. БМҚ НИПААм буындары аз сополимерлер үшін ыдырау төменірек температураларда басталатыны анықталды. Бұл массаның жоғалуы сополимер құрамындағы азот топтарының деструкциясы және ВОЭЦЭА буынындағы топтардың ыдырауымен түсіндіріледі. Яғни ВОЭЦЭА буындарының тізбегінде оттектің болуы сызықты сополимерлердің төмен температураларда ыдырауына жағдай жасайды. Сонымен қатар, жұмыста НИПААм-ВОЭЦЭА негізіндегі сызықты сополимер үшін дифференциалды сканирлеуші калориметрлік талдаулар жасалды. НИПААм-ВОЭЦЭА суда еритін сополимер үлгілерінің шынылану температуралары (T_m) дифференциалды сканирлеуші калориметр құралының көмегімен өлшенді. Сополимер құрамында НИПААм буындарының артуымен T_m жоғарылайтыны анықталды. Бұл сызықты полимер тізбегінің шумақталуымен және НИПААм буынының қатаңдығымен түсіндіріледі.

Түйін сөздер: N-изопропилакриламид; N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин; катионды сополимерлер; термосезімталдық.

Изучение физико-химических свойств новых водорастворимых сополимеров катионного типа на основе N-изопропилакриламида

¹Аликулов А.Ж. *, ¹Мун Г.А.,
¹Тоқтабаева А.К., ¹Рахметуллаева
Р.К., ²Ю В.К., ²Мухаметканова А.М.,
³Сейлханов Т.М.

¹Қазақстан Республикасының Ұлттық университеті им. аль-Фараби, г. Алматы, Қазақстан
²Қазақстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан
³Кокшетауский государственный университет имени Ш. Уалиханова, г. Кокшетау, Казахстан
*E-mail: alikulov.adilet@gmail.com

В работе впервые были синтезированы новые водорастворимые сополимеры катионного типа на основе N-изопропилакриламида (НИПААм) и N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амина (ВОЭЦЭА) путем радикальной сополимеризации. В качестве инициатора использовался 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН). Полученные сополимеры 2 раза осаждались в кипяченной воде и в течении 24 ч высушивались в вакуумном шкафу. Для определения функциональных групп в составе сополимеров были изучены инфракрасные спектры полученных сополимеров. Для исследования термической деструкции сополимеров был проведен термогравиметрический анализ. Было определено, что для сополимеров, в которых звенья НИПААм меньше в НМС, деструкция начинается при низких температурах за счет деструкции азотных групп в составе сополимера и группами звеньев ВОЭЦЭА. То есть наличие кислорода в цепи звеньев ВОЭЦЭА способствует деструкции линейных сополимеров при низких температурах. Также в работе для водорастворимых сополимеров на основе НИПААм-ВОЭЦЭА был проведен дифференциальный калориметрический анализ и определены температуры стеклования (T_g) полученных сополимеров. Показано, что с ростом звеньев НИПААм в составе сополимера повышается T_g . Это объясняется свертыванием цепи линейного полимера и жесткостью звеньев НИПААм.

Ключевые слова: N-изопропилакриламид; N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин; катионные сополимерлеры; термочувствительность.

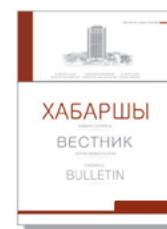
Study of the physico-chemical properties of novel water-soluble copolymers of cationic type based on N-isopropylacrylamide

¹Alikulov A.Zh. *, ¹Mun G.A.,
¹Toktabayeva A.K., ¹Rakhmetullayeva
R.K., ²Yu V.K., ²Mukhametkanova A.M.,
³Seilhanov T.M.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
²Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan
³Sh. Ualikhanov Kokshetau state university, Kokshetau, Kazakhstan
*E-mail: alikulov.adilet@gmail.com

Novel water-soluble copolymers of cationic type have been synthesized by free-radical copolymerization of N-isopropylacrylamide (NIPAAm) and N-(2-vinylxyethyl)-N-(2-cyanoethyl) amine (VOECEA) in ethanol solutions, employing 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as radical initiator. The polymerization at 60°C was carried out in ampules in an argon atmosphere for 2 h. After the reaction, the resultant copolymers were precipitated twice in boiling water and was then vacuum-dried for 24 h. The obtained NIPAAm-VOECEA copolymers were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). It was observed that for copolymers with low moieties of NIPAAm in composition the degradation starts at low temperatures due to thermal decomposition of nitrogen groups of the copolymer. The presence of an oxygen in VOECEA backbone contributes the decomposition of linear copolymers at low temperatures. It was measured the glass transition temperature (T_g) of the synthesized copolymers. It was observed that with increasing the units of NIPAAm in copolymer composition the T_g increases due to the folding of linear polymer chain and the rigidity of NIPAAm moieties.

Keywords: N-isopropylacrylamide; N-(2-vinylxyethyl)-N-(2-cyanoethyl)amine; cationic copolymers; thermosensitivity.



N-изопропилакриламид негізіндегі катион типті жаңа суда еритін сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу

¹Аликулов А.Ж.*, ¹Мун Г.А., ¹Тоқтабаева А.Қ., ¹Рахметуллаева Р.К., ²Ю В.К.,
²Мухаметканова А.М., ³Сейлханов Т.М.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан

³Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау қ., Қазақстан

*E-mail: alikulov.adilet@gmail.com

1. Кіріспе

Қазіргі кезде суда еритін және ісінетін полимерлерді қолдану аймақтарының кеңеюі жылдам дамып келе жатқан ғылыми бағыт – стимулсезімтал полимерлерді алумен байланысты. Полимерлердің стимулсезімталдығы олардың қоршаған орта параметрлерін (температура, электр өрісі, рН, иондық күш және т.б.) сәл өзгерткенде конформациялық ауысуларға қабілеттілігімен түсіндіріледі. Бұл ауысулар суда еритін макромолекулалар үшін тұнбаға түсумен, ал тігілгендер үшін коллапс-деколлапспен жүреді. Стимулсезімтал полимерлерді құрылымдау және олардың физика-химиялық қасиеттерін реттеудегі кең мүмкіндіктер олардың құрамындағы функционалдылығы әр түрлі құраушы буындарды үйлестіру арқылы жүзеге асырылады. Сонымен қатар, макротізбектердің гидрофильді-гидрофобты балансын түрлендіру арқылы полимерлерде ортаның рН-ның, иондық күшінің, электр өрісінің және температурасының өзгерістеріне кешенді түрде жауап беретін қабілетін тудыруға болады. Мұндай стимулсезімтал полимерлер макромолекулаларының дифильділігі, термосезімталдық сияқты бірегей қасиеттеріне байланысты заманауи химия және полимерлер технологиясының қарқынды дамып келе жатқан салаларының бірі болып табылады [1].

Суда еритін полимерлер негізіндегі стимулсезімтал материалдар ерекше қызығушылық тудыруда. Сыртқы ортаның аздаған өзгерістеріне жауап бере отырып, суда еритін полимерлер конформациялық ауысуларға ұшырап, еритін-діде жаңа фаза түзуі мүмкін [2].

Соңғы жылдары катионды полиэлектролиттердің

синтезі мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге көп көңіл бөлінуде. Суда еритін полиэлектролиттер полимерлерге де, электролиттерге де тән қасиеттерге ие болғандықтан, олар органикалық жоғарымолекулалық қосылыстардың ерекше тобына жатады. Олардың бұл ерекшелігі әр түрлі дисперсті жүйелермен әрекеттескендегі көрсететін бірқатар ерекше қасиеттерін түсіндіреді және полиэлектролиттерді халық шаруашылығының көптеген салаларында қолдануға мүмкіндік береді [3].

Жұмыста катион типті жаңа суда еритін сополимерлерді синтездеу үшін бастапқы мономерлер ретінде N-изопропилакриламид пен N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин қолданылды.

Жұмыстың мақсаты: НИПААм мен ВОЭЦЭА негізінде катион типті жаңа суда еритін сополимерлерді синтездеп алу, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

2. Тәжірибелік бөлім

N-изопропилакриламид (97%; Sigma-Aldrich, АҚШ) қосымша тазалаусыз қолданылды. $T_{\text{балқ.}} = 335-338 \text{ K}$, $T_{\text{қай.}} = 362 \text{ K}$.

N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин [4] жұмыста көрсетілген әдіспен моноэтаноламиннің винил эфирі мен акрилонитрилді бөлме температурасында 6 сағат бойы араластыру арқылы синтезделген. Мақсатты мономер қосалқы өнім – N-(2-винилоксиэтил)-N,N-ди-(2-цианоэтил) аминнен вакуумды айдау арқылы бөлініп алынған. $T_{\text{қай.}} = 397 \text{ K}$.

Азобисизобутиронитрил (98%; Sigma-Aldrich, АҚШ) қосымша тазалаусыз қолданылды.

Этил спирті, натрий хлориді, натрий гидроксиді, хлор-сутек қосымша тазалаусыз қолданылды.

НИПААМ-ВОЭЦЭА негізіндегі әр түрлі қатынастағы сополимерлер (бастапқы мономерлік құрам (БМҚ) [НИПААМ]:[ВОЭЦЭА] = 50:50; 70:30; 90:10 мол.%) заттық иницирлеу жолымен радикалды сополимерлену арқылы алынды. Синтез спирттік ерітіндіде герметикалық жабық молибден шынысынан жасалған ампулада 60°C температурада жүргізілді. Ампуладағы реакциялық қоспаны оттегіден босату мақсатында аргонмен 10-15 мин уақыт бойы үрленді. Инициатор ретінде азобисизобутиронитрил қолданылды. Алынған сополимерлер қайнаған суда екі рет тұндырылды және вакуумды кептіргіште кептірілді.

Сополимерлердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерлерінің инфрақызыл спектрлері Фурье-түрлендіргіші бар ATR/FTIR спектрометрінде («Spectrum Two IR Spectrometers», АҚШ) түсірілді. Барлық спектрлер бөлме температурасында 4000-400 cm^{-1} диапазонында алынған.

Сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу үшін термогравиметриялық және дифференциалды калориметрлік талдаулар жүргізілді. Термо-гравиметриялық талдаулар «Perkin Elmer, Pyris1TGA» (АҚШ) термогравиметриялық анализаторында жүргізілді.

НИПААМ-ВОЭЦЭА сызықты сополимерлерінің шынылану температуралары ($T_{\text{ш}}$) PYRIS Diamond DSC» (АҚШ) дифференциалды сканирлеуші калориметрінде анықталды.

3. Нәтижелер және оларды талдау

Термосезімталдығымен сипатталатын жасанды полимердің ішінде кеңірек зерттелгені суда төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ) бар гомо-N-изопропилакриламид (ПНИПААМ) негізіндегі жүйелер болып табылады. ПНИПААМ 32°C-ден төмен температурада еріп, ТКЕТ-тен жоғары темпе-

ратурада тұнбаға түседі. Бірақ НИПААМ сополимерлерінің құрамына байланысты ТКЕТ-ті жоғары не төмен аймаққа ығыстыруға болатыны [5] жұмыстарында көрсетілген.

Алайда бірнеше факторларға сезімтал болатын полимерлердің саны шектеулі, соның ішінде катионды полимерлердің қасиеттері аз зерттелген. Сондықтан қазіргі кезде катион типті полимерлерді өндірісте қол жетімді мономерлерден синтездеп алу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

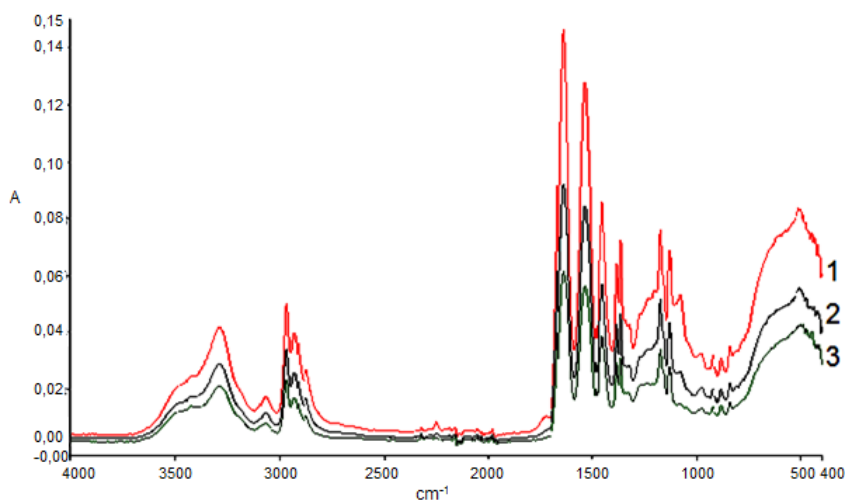
Жұмыста алғаш рет N-изопропилакриламид (НИПААМ) және N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин (ВОЭЦЭА) негізінде катион типті сызықты сополимерлері заттық иницирлеу жолымен радикалды сополимерлену арқылы синтезделіп алынды.

Сополимерлердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерлерінің үш түрлі қатынасы үшін инфрақызыл спектрлері Фурье-түрлендіргіші бар ATR/FTIR спектрометрінде түсірілді (1-сурет). Барлық спектрлер бөлме температурасында 4000-400 cm^{-1} диапазонында алынған. 1-суретте көрсетілгендей, 2970 cm^{-1} және 2930 cm^{-1} шыңдары изопропилдің метил тобының және полимер тізбегіндегі метилен тобының ассиметриялық валентті тербелістеріне сәйкес келеді. 1535 cm^{-1} және шамамен 1640 cm^{-1} толқын сандары сәйкесінше амид және сутектік байланысты NH-топтарын сипаттайды. C-O-C жай эфир тобының тербелісі 1080 cm^{-1} шыңында байқалады.

Сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу үшін термогравиметриялық және дифференциалды калориметрлік талдаулар жүргізілді.

Термогравиметриялық талдау – үлгі массасының температура бойынша өзгерісі тіркеліп отыратын термиялық талдау әдістерінің бірі.

Талдаудың бұл түрі зерттелетін зат массасының температура бойынша өзгерісін бақылауға негізделген. Талдау



БМҚ [НИПААМ]:[ВОЭЦЭА] = 50:50 (1); 70:30 (2); 90:10 (3) мол.%.
1-сурет – Суда еритін НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерлерінің ИҚ-спектрі

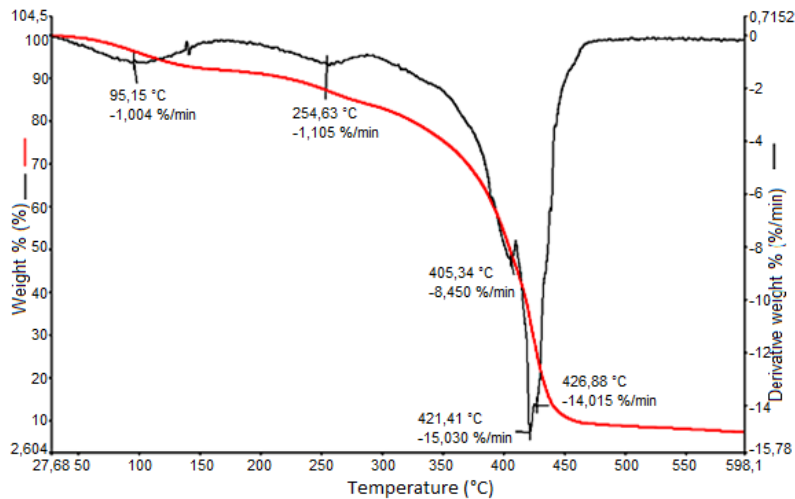
нәтижелері бойынша зат массасы өзгерісінің температураға немес уақытқа тәуелділігі түріндегі қисық тұрғызылады.

Термогравиметриялық талдау полимерлердің ыдырау температураларын, материалдардың ылғалдылығын, зерттелетін зат құрамындағы органикалық және бейорганикалық құрамдастардың үлесін, жарылғыш заттардың ыдырау нүктесін және еріген заттардың құрғақы қалдықтарын анықтауға мүмкіндік береді.

Термогравиметриялық талдауда НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерінің шамамен 10 мг үлгісі ыдысқа салынып, N₂ ортасында 10°C/мин жылдамдығымен 600°C-ге дейін қыздырылды. Ыдыстағы үлгінің массасы температураның функциясы ретінде үздіксіз тіркеліп отырды.

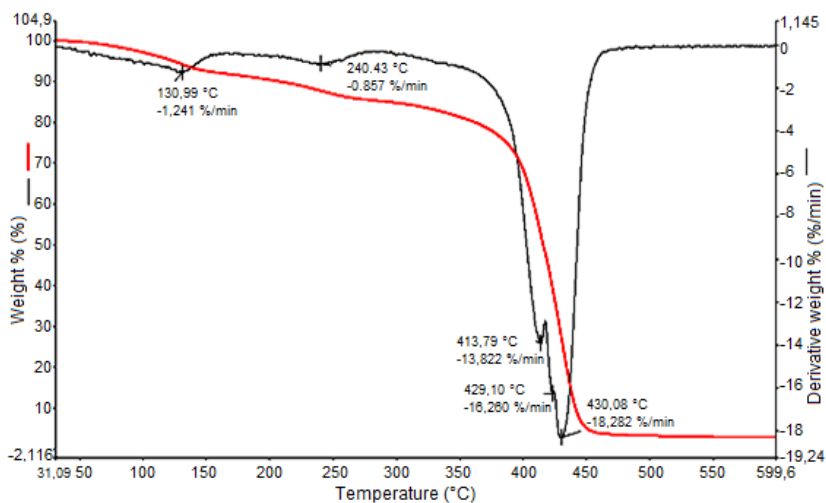
2-4-суреттерде әр түрлі қатынастағы суда еритін НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерлері үшін

термогравиметриялық талдау қисықтары және олардың туындылары көрсетілген. 90-120°C температура аралығында сополимер массасының шамамен 5%-ның жоғалуы су және еріткіштердің булануымен байланысты. Оның себебі, бастапқы сатыда үлгі құрамында дымқылдық, су, еріткіш қоспалары болады, сондықтан температураны жоғарылатқанда олар ыдырауға бейім болып келеді. Келесі термодеструкция сатысында, 240-260°C температурада барлық сополимерлер жалпы массасының 12-13%-ын жоғалтады. Алайда, 5-суреттен көрініп тұрғандай, БМҚ НИПААМ буындары аз сополимерлер үшін ыдырау төменірек температураларда басталады. Бұл массаның жоғалуы сополимер құрамындағы азот топтарының деструкциясы және ВОЭЦЭА буынындағы топтардың ыдырауымен түсіндіріледі. Яғни ВОЭЦЭА буындарының тізбегінде оттектің болуы сызықты



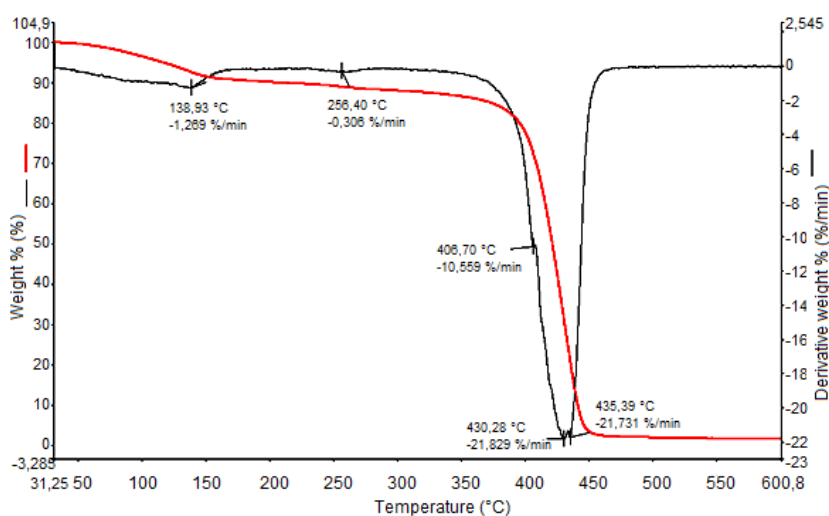
БМҚ [НИПААМ]:[ВОЭЦЭА] = 50:50 мол. %.

2-сурет – НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы



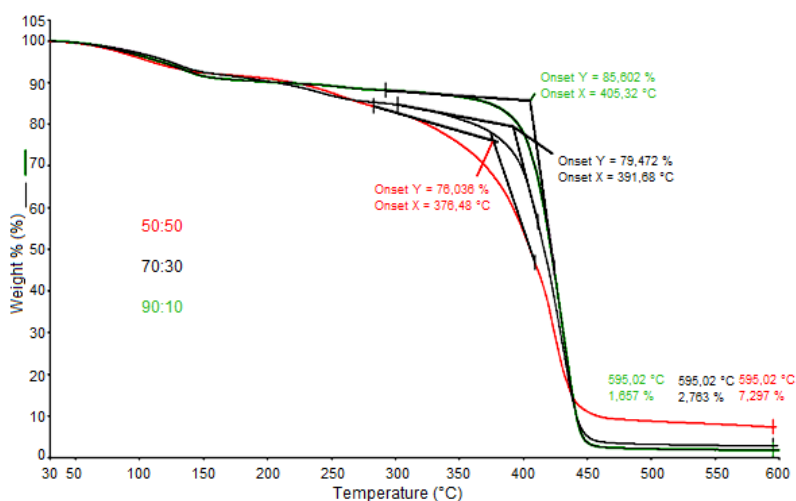
БМҚ [НИПААМ]:[ВОЭЦЭА] = 70:30 мол. %.

3-сурет – НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы



БМҚ [НИПААм]:[ВОЭЦЭА] = 90:10 мол. %.

4-сурет – НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы



БМҚ [НИПААм]:[ВОЭЦЭА] = 50:50; 70:30; 90:10 мол. %.

5-сурет – НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерлерінің термогравиметриялық талдауы

сополимерлердің төмен температураларда ыдырауына жағдай жасайды.

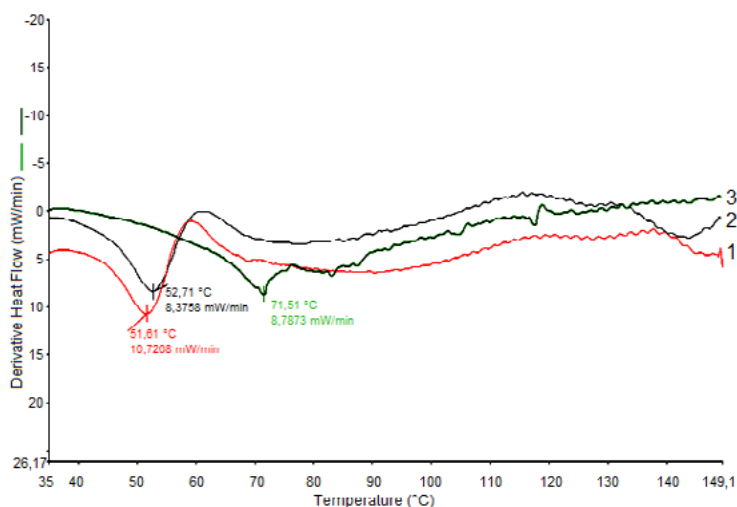
Жұмыста НИПААм-ВОЭЦЭА негізіндегі сызықты сополимер үшін дифференциалды сканирлеуші калориметрлік талдау жасалды.

Дифференциалды сканирлеуші калориметрия – эндо және экзотермиялық ауысуларды температураның функциясы ретінде өлшейтін кең тараған термиялық талдау әдістерінің бірі.

Дифференциалды сканирлеуші калориметрия қыздыру немесе суыту нәтижесінде затта жүретін өзгерістерді сипаттайтын жылу ағынын тіркеуге мүмкіндік береді. Бұл әдісте эталон мен үлгі бірдей жылдамдықпен қыздырылады немесе суытылады және олардың температуралары бірдей

болып тұрады. Өлшеу нәтижелері бойынша жылу ағынының температураға тәуелділігі түріндегі қисық тұрғызылады. Бұл әдіспен шынылану температурасын, балқу температурасын, кристалдану температурасын, қату температурасы мен кинетикасын, тотығу басталатын температураны және жылу-сыымдылықты анықтауға болады.

НИПААм-ВОЭЦЭА суда еритін сополимер үлгілерінің шынылану температуралары (T_w) дифференциалды сканирлеуші калориметр құралының көмегімен өлшенді. Дифференциалды калориметрлік талдау нәтижелері 6-суретте көрсетілген. [6] сәйкес НИПААм гомополимерінің T_w шамамен 85-130°C. Сополимер құрамында НИПААм буындарының артуымен T_w жоғарылайтыны анықталды. 6-суреттен көрініп тұрғандай, БМҚ 90% НИПААм буын-



БМҚ [НИПААМ]:[ВОЭЦЭА] = 50:50 (1); 70:30 (2); 90:10 (3) мол.%.

6-сурет – НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерлерінің дифференциалды сканирлеуші калориметрлік талдауы

дары бар сополимердің шынылану температурасы 72°C тең. Бірақ 50:50 және 70:30 мол.% сополимерлері үшін $T_{ш}$ мәні 51-53°C-ге дейін төмендейді. Бұл сызықты полимер тізбегінің шумақталуымен және НИПААМ буынының қатаңдығымен түсіндіріледі. Сонымен, БМҚ-дағы НИПААМ буынының шамасы артқан сайын $T_{ш}$ артатыны анықталды.

4. Қорытынды

Қорыта келе, алғаш рет НИПААМ-ВОЭЦЭА негізіндегі катион типті жаңа суда еритін сополимерлер синтезделіп алынды. ИҚ-спектроскопия әдісі көмегімен НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерінің құрамы анықталды. Сонымен қатар, термиялық ыдырауы мен шынылану температуралары термогравиметриялық, дифференциалды сканирлеуші

калориметрлік талдаулар көмегімен зерттелді. Алынған мәліметтерге сәйкес бастапқы мономерлік қоспада НИПААМ буындары 90%-дан 50%-ға төмендегенде сополимер ВОЭЦЭА буындарымен байытылады. БМҚ-да НИПААМ буындары азайған сайын сополимерлердің ыдырауы төменірек температураларда басталатыны анықталды. Бұл массаның жоғалуы сополимер құрамындағы азот топтарының деструкциясы және ВОЭЦЭА буынындағы топтардың ыдырауымен түсіндіріледі. Яғни ВОЭЦЭА буындарының тізбегінде оттектің болуы сызықты сополимерлердің төмен температураларда ыдырауына жағдай жасайды. БМҚ-дағы НИПААМ буынының шамасы артқан сайын шынылану температурасы артатыны анықталды. Бұл сызықты полимер тізбегінің шумақталуымен және НИПААМ буынының қатаңдығымен түсіндіріледі.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Iijima M., Nagasaki Y. Synthesis of poly[N-isopropylacrylamide-g-poly(ethylene glycol)] with a reactive group at the poly(ethylene glycol) and its thermosensitive self-assembling character // J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.- 2006.-Vol. 44. – P. 1457-1469.
- 2 Serra L., Domenech J., Peppas N.A. Design of poly(ethylene glycol)-tethered copolymers as novel mucoadhesive drug delivery systems // Eur. J. Pharm. and Biopharm.- 2006.-Vol. 63. – P. 11-18.
- 3 Dimitrov I., Trzebicka B., Muller A., Dworak A., Tsvetanov C. B. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities // Prog. Polym. Sci.- 2007.-Vol. 32.-№11. – P. 1275-1343.
- 4 Пралиев К.Д., Ю. В.К., Исакова С.А., Тараков С.А. Синтез и превращения 2-цианоэтильных производных винилового эфира моноэтаноламина // Изв. МН-АН РК, Сер. хим.- 1998.- № 6. – С.28-31.
- 5 Kujawa P. and Winnik F.M Volumetric studies of aqueous polymer solutions using pressure perturbation calorimetry: a new look at the temperature-induced phase transition of poly (N-isopropylacrylamide) in water and D₂O // Macromolecules.- 2001.-Vol. 43. – P. 4130-4135.
- 6 Rakhmetullaeva R.K., Nurkeeva Z.S., Sergaziyev A.D., Dubolozov A.V. Novel copolymers of N-isopropylacrylamide and vinyl ether of ethyleneglycol // Eurasian Chem. Tech. Journal.- 2004.-Vol. 6. – P.279-284.

References

- 1 Iijima M, Nagasaki Y (2006) J Polym Sci Pol Chem 44:1457-1469. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.21264>

- 2 Serra L, Domenech J, Peppas NA (2006) *Eur J Pharm Biopharm* 63:11-18.
- 3 Dimitrov I, Trzebicka B, Muller A, Dworak A, Tsvetanov CB (2007) Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities // *Prog Polym Sci* 32:1275-1343. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.001>
- 4 Praliyev KD, Yu VK, Iskakova SA, Tarakov SA (1998) Proceedings of DS-AS of RK [Izvestiya MN – AN RK. Seriya khimicheskaya] 6:28-31. (In Russian)
- 5 Kujawa P, Winnik FM (2001) *Macromolecules* 43:4130-4135. <http://dx.doi.org/10.1021/ma002082h>
- 6 Rakhmetullaeva RK, Nurkeeva ZS, Sergaziyev AD, Dubolazov AV (2004) *Eurasian Chemico-Technological Journal* 6:279-284.