

## ОСОБЕННОСТИ АГРЕГИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ БЛОК-СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ СТИРОЛА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В РАСТВОРАХ

О.И. Кропачева, Д.В. Вавилова

Ольга Игоревна Кропачева \*, Дарья Вадимовна Вавилова

Кафедра химической технологии и вычислительной химии, Челябинский государственный университет,  
ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, Российская Федерация, 454001

E-mail: koi@csu.ru\*, vavilovadv95@gmail.com

*Данная статья посвящена изучению поведения молекул блок-сополимера на основе стирола и полиэтиленгликоля в среде толуола. Уникальным свойством блок-сополимеров является способность химически разнородных блоков к пространственному разделению, что выражается в микрофазовом расслоении системы. Это приводит к образованию в селективных растворителях мицеллоподобных структур с ядром из нерастворимого блока и оболочкой, сформированной из растворимого блока. Подобные структуры (обратные мицеллы) могут использоваться для стабилизации органоzeлей металлов. В данной работе были получены устойчивые во времени обратные мицеллы в системах «толуол-вода», «толуол-метанол», стабилизированные блок-сополимером на основе стирола и полиэтиленгликоля в растворах с концентрацией полимера от 0,25 до 1 г/100 мл. Исходный сополимер получали путем сшивания блоков полистирола и полиэтиленгликоля по концевым гидроксильным группам с помощью диизоцианата. Доказательство блочного строения проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Размеры образующихся в толуоле частиц определены методами седиментационной турбидиметрии и динамического светорассеяния. С помощью метода динамического светорассеяния установлено наличие в исходных растворах как отдельных макромолекул сополимера, так и их агрегатов. Показано, что с увеличением содержания дисперсной фазы до 10 масс. % растет однородность частиц органоzeля по размерам, при этом размеры мицелл в присутствии метанола меньше, чем в присутствии воды. Размеры частиц также зависят от концентрации полимера в растворе. Размеры мицелл в обеих системах с увеличением концентрации блок-сополимера возрастают, а с увеличением содержания дисперсной фазы наблюдается постепенное уменьшение их размеров. Показано, что метод седиментационной турбидиметрии не отражает особенностей в поведении молекул сополимера в растворах, следствием чего является большой разброс данных по определению размеров частиц органоzeля в системе «толуол-вода» при содержании воды менее 5 масс. %. На основе полученных данных предполагается возможность использования мицелл, стабилизированных блок-сополимером на основе стирола и полиэтиленгликоля, для введения в них частиц металла с последующим формированием металлического слоя на твердой поверхности.*

**Ключевые слова:** блок-сополимер, полистирол, полиэтиленгликоль, мицеллы, стабилизация

## FEATURES OF MOLECULAR AGGREGATION OF BLOCK COPOLYMER ON BASE OF STYRENE AND POLYETHYLENE GLYCOL IN SOLUTIONS

O.I. Kropacheva, D.V. Vavilova

Olga I. Kropacheva\*, Darya V. Vavilova

Department of Chemical Technology and Computational Chemistry, Chelyabinsk State University, Br. Kashirinych st., 129, Chelyabinsk, 454001, Russia

E-mail: koi@csu.ru\*, vavilovadv95@gmail.com

*This article focuses on the study of behavior of macromolecules of block copolymer on the base of styrene and polyethylene glycol in toluene media. Unique property of block copolymers is the ability of chemical heterogeneous blocks to phase separation. This process leads to the formation of micelle similar structures in selective solvents. These aggregates have the core from soluble block and the micelles capsule from insoluble block. Similar structures (reverse micelles) would be used for the purpose of stabilization of metal organosols. In this work aggregative stable reverse micelles in such systems as "toluene - water" and "toluene - methanol" have been prepared. Block copolymer of styrene and polyethylene glycol was applied as stabilizer in solutions with polymer concentration from 2.5 g/ 100 ml to 1 g/ 100 ml. Block copolymer has been synthesized by means of isocyanate cure on the end hydroxyl groups. Its structure has been confirmed by differential calorimetry spectroscopy (DSC) method. Dimension of formed particles has been determined by methods of sedimental turbidimetry and dynamic light scattering (DLS). Existence of both individual macromolecules and molecular aggregates in initial solutions has been established by DLS method. It has been found that dimensional homogeneity of organosol particles enlarges with the increase in dispersed phase content to 10 mass. %. At that, the size of the micelles in presence methanol is less than in water presence. Particles size also depends on polymer concentration in solution. The sizes of micelles in both systems increase with increasing concentration of the block copolymer, and with an increase in the content of the dispersed phase, a gradual decrease in their sizes is observed. It was shown that the sedimentation turbidimetry method does not reflect the behavior of the copolymer molecules in solutions, which results in a large scatter of data on the determination of particle sizes of the organosol in the toluene-water system with a water content of less than 5 masses. %. Based on the data obtained, it is assumed that micelles stabilized by a block copolymer based on styrene and polyethylene glycol can be used to introduce metal particles into them, followed by the formation of a metal layer on a solid surface.*

**Key words:** block copolymer, polystyrene, polyethylene glycol, micelles, stabilization

**Для цитирования:**

Кропачева О.И., Вавилова Д.В. Особенности агрегирования молекул блок-сополимера на основе стирола и полиэтиленгликоля в растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 65–70

**For citation:**

Kropacheva O.I., Vavilova D.V. Features of molecular aggregation of block copolymer on base of styrene and polyethylene glycol in solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 65–70

Как известно, одним из широко применяемых методов получения наночастиц является метод жидкостно-фазового химического восстановления, который предполагает восстановление солей металлов в присутствии стабилизаторов, которые предотвращают агрегацию частиц [1]. Для стабилизации наночастиц наряду с ПАВ успешно используют как гомо-, так и сополимеры [2-10]. Получение наноагрегатов в растворах блок-сополимеров (блокСПЛ) является перспективным направлением для таких областей науки и техники, как медицина, литография, катализ, создание мембран и т.д. [11-16]. Блок-сополимеры, растворяясь в селективных растворителях, могут образовывать мицеллы, которые можно использовать для введения в них ионов металлов с последующим формированием упорядоченных структур. Изменяя полярность, количество и размеры блоков, можно варьировать размеры образующихся агрегатов [17, 18], а, следовательно, и формирующихся в них частиц.

В данной работе были получены органо-золи, стабилизированные блок-сополимером на основе стирола и полиэтиленгликоля (ПЭГ), в толуоле с целью последующего введения в них частиц серебра из водной или органической среды и определены размеры полученных частиц.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве объекта исследования были использованы растворы блок-сополимера на основе стирола и ПЭГ-6000. Первоначально синтезировали блоки полистирола (ПС) с концевыми гидроксильными группами, которые далее использовали для соединения блоков ПС и ПЭГ в присутствии изофорондиизоцианата. Подтверждение блочной структуры сополимера проводили с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 1, таблица).

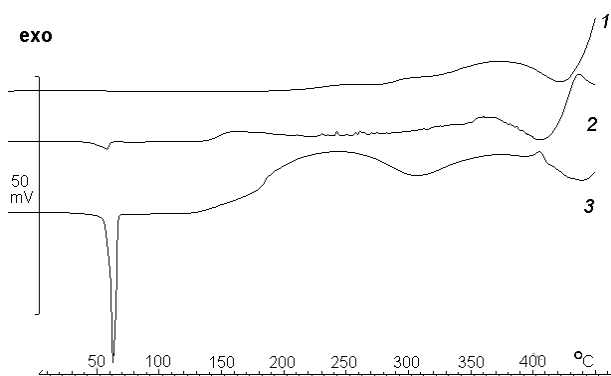


Рис. 1. Кривые ДСК: 1- полистирол; 2 - блок-сополимер; 3 – ПЭГ (скорость нагрева 10 °С/мин)

Fig. 1. DSC curves: 1- polystyrene; 2 - block copolymer; 3 – PEG (at the rate of heat 10 °C/min)

**Таблица**

**Характеристики исходных полимеров и продуктов сополимеризации**  
**Table. Characteristics of initial block copolymers and polymerization products**

Полимер	T <sub>пл</sub> , °С	T <sub>с</sub> , °С	Область эндотермического разложения, °С
Исходный ПС	–	84,7	375-450
ПЭГ-6000	61,7	–	250-350
ПС-блок-ПЭГ	57,6	79	250-350; 370-440

Для изучения предполагаемой стабилизирующей способности блокСПЛ ПС-ПЭГ использовали его растворы в толуоле с концентрациями 0,25; 0,5; 1 г/100 мл. Агрегирование (образование мицелл) макромолекул вызывали добавлением воды или метанола до устойчивого помутнения раствора, причем мутность полученных коллоидных систем сохранялась на протяжении нескольких суток. Размеры полученных агрегатов определяли с помощью метода седиментационной турбидиметрии [19] и динамического светорассеяния на приборе Microtrac Nanotracs (США) с использованием лазера с длиной волны 780 нм, мощностью 3 мВт.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Изучение седиментационной устойчивости полученных органозолей в системах «толуол – вода» и «толуол – метанол» проводили путем построения зависимостей оптической плотности дисперсной системы от времени при различном содержании воды (метанола) – от 2, 5 до 10 масс. %. Полученные зависимости обрабатывали в соответствии с уравнением, которое связывает изменение оптической плотности со временем [20]:

$$\Delta D = (\Delta D)_m \frac{t}{t+t_0}, \tag{1}$$

где  $\Delta D$  – изменение оптической плотности;  $(\Delta D)_m$  – константа;  $t$  – время, мин;  $t_0$  – так называемое «половинное время» оседания частиц, мин.

Далее это уравнение преобразовывали до вида:

$$\frac{1}{(\Delta D)_m} t + \frac{t_0}{(\Delta D)_m} = \frac{t}{\Delta D}, \tag{2}$$

откуда рассчитывали  $t_0$  из зависимости  $t/\Delta D = f(t)$ . Полученное значение  $t_0$  использовали для расчета размера частиц по уравнению Стокса:

$$\rho = r^2 = \frac{9}{2g} * \frac{\eta h}{\Delta \gamma t_0}, \tag{3}$$

где  $\rho$  – квадрат радиуса частиц;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\eta$  – вязкость среды, сПз;  $h$  – высота оседания, см;  $\Delta \gamma$  – разность плотностей жидкости и полученных частиц, г/см<sup>3</sup>.

Результатом стабилизирующего действия блок СПЛ на основе стирола и ПЭГ является уменьшение размеров образующихся частиц органозоля (рис. 2).

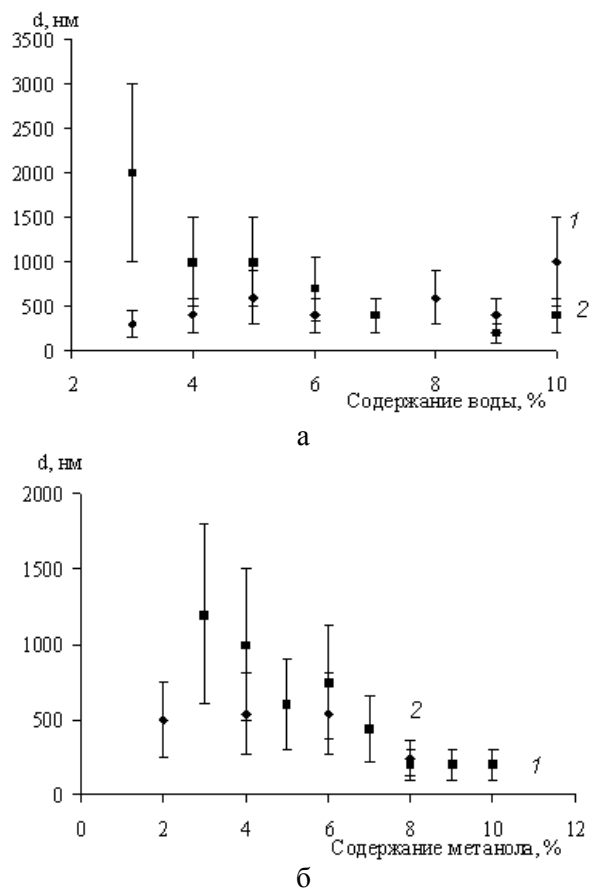


Рис. 2. Размеры частиц органозоля в системе «толуол-вода» (а) при концентрации полимера 1 – 0,25 г/100 мл, 2 – 1 г/100 мл; в системе «толуол-метанол» (б) при концентрации полимера 1 – 0,25 г/100 мл, 2 – 0,5 г/100 мл

Fig. 2. Size of organosol particles in the system "toluene-water" (a) with the content of polymer 1 – 0.25 g/100ml, 2 – 1 g/100 ml; in the system "toluene-methanol" (б) with the content of polymer 1 – 0.25 g/100ml, 2 – 0.5 g/100 ml

Очевидно, что в одном и том же интервале содержания дисперсной фазы частицы меньших размеров образуются в системе «толуол – метанол». Причем, чем меньше содержание дисперсной фазы, тем ниже необходимая для стабилизации органозоля концентрация блокСПЛ. Размеры мицелл как в присутствии воды, так и метанола с увеличением концентрации блокСПЛ в растворе возрастают, а с увеличением содержания дисперсной фазы наблюдается постепенное уменьшение их размеров.

Для объяснения наблюдаемого в некоторых случаях разброса данных и низких коэффициентов корреляции для зависимостей  $t/\Delta D = f(t)$  в системе «толуол-вода» определение размеров частиц производили также методом динамического светорассеяния (рис. 3).

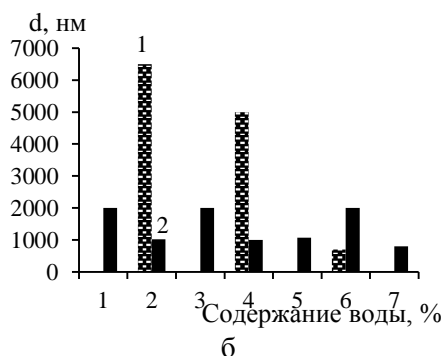
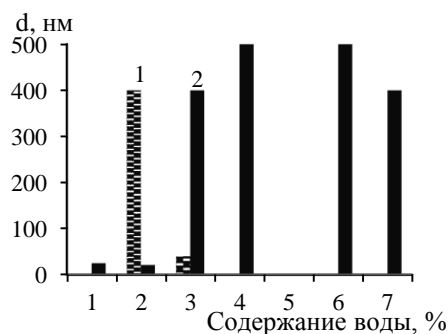


Рис. 3. Средние размеры частиц органозоля в системе «толуол – вода» по данным динамического светорассеяния (концентрация блокСПЛ а – 0,25 г/ 100 мл; б – 1 г/100 мл, содержание воды, масс. %: 1 – 0; 2 – 4,0; 3 – 5,0; 4 – 6,0; 5 – 7,0; 6 – 8,0; 7 – 8,5). Серым цветом – число частиц данного размера менее 10 %; черным цветом – число частиц более 50 %

Fig. 3. The average size of organosol particles in the system "toluene-water" on the data of dynamic light scattering (the content of block copolymer а – 0.25 g/100 ml, б – 1 g/ 100 ml; water content, mass. %: 1 – 0; 2 – 4.0; 3 – 5.0; 4 – 6.0; 5 – 7.0; 6 – 8.0; 7 – 8.5). 1 – the number of [articles of these size is less than 10 %; 2 – the number of particles is more than 50 %

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зимон А.Д., Павлов А.Н. Коллоидная химия наночастиц. М.: Научный мир. 2012. 224 с.
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Усп. химии*. 2008. Т. 77. № 3. С. 242-269.

В исходных растворах блокСПЛ с концентрацией 0,25 и 1 г/100 мл установлено присутствие частиц размером порядка 20-25 нм, что сопоставимо с размерами самих макромолекул. Причем в растворе с большей концентрацией полимера имеются также и более крупные частицы (1700 нм), что может быть следствием их ассоциации друг с другом. При содержании воды до 5 масс. % обнаружено присутствие аналогичных типов частиц: мелких (25-26 нм) и крупных (1300-1700 нм). При последующем увеличении содержания воды мелкие частицы исчезают и остаются агрегаты определенных размеров: в органозолях с концентрацией блокСПЛ 0,25 г/100 мл частицы с  $d = 400-500$  нм, с концентрацией 1 г/100 мл – 800-1500 нм.

Следовательно разброс результатов определения размеров частиц по методу седиментационной турбидиметрии, объясняется наличием агрегатов разных размеров. Однородность образующихся в присутствии блокСПЛ мицелл возрастает с увеличением содержания воды, а их размеры – с ростом концентрации СПЛ в растворе.

Таким образом, полученные результаты подтверждают агрегацию макромолекул блокСПЛ в изученных дисперсных системах и формирование с их участием мицелл обратного типа, которые в дальнейшем можно использовать для введения в них солей металлов с последующим нанесением на твердую поверхность.

#### ВЫВОДЫ

Показана способность макромолекул блоксополимера на основе стирола и полиэтиленгликоля агрегироваться друг с другом в толуоле и возможность образования с их участием устойчивых органозолей.

На размеры стабилизированных обратных мицелл влияет не только концентрация полимера, но и содержание дисперсной фазы: наименьшие размеры частиц обеспечивают системы с содержанием воды или метанола 5-10 масс. %.

С увеличением содержания дисперсной фазы в исследуемых дисперсных системах также растет однородность мицелл по размерам.

#### REFERENCES

1. Zimon A.D., Pavlov A.N. Colloid chemistry of nanoparticles. M.: Nauchnyi mir. 2012. 224 p. (in Russian).
2. Krutyakov Yu.A., Kudrinsky A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: progress and

3. Крутяков Ю.А., Оленин А.Ю., Кудринский А.А., Джурик П. С., Лисичкин Г.В. Агрегативная устойчивость и полидисперсность наночастиц серебра, полученных в двухфазных водно-органических системах. *Росс. нанотехнол.* 2008. Т. 3. № 5-6. С. 112-117.
4. Самойлова Н.А., Благодатских И.В., Курская Е.А., Краюхина М.А., Вышиванная О.В., Абрамчук С.С., Аскадский А.А., Ямсков И.А. Стабилизация наночастиц серебра с помощью сополимеров малеиновой кислоты. *Коллоид. журн.* 2013. Т. 75. № 4. С. 455-467.
5. Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К. Химические способы получения наночастиц меди. *Бутлеров. сообщ.* 2014. Т. 37. № 2. С. 103-113.
6. Логинова Т.П., Лыхина О.В., Юданова Е.А., Хотина И.А., Тимофеева Г.И., Лепендина О.Л., Волков В.В., Дембо К.А., Солодовников С.П. Синтез и исследование свойств наночастиц феррита кобальта в гибридных мицеллах полистирол-блок-полиэтиленоксида и додецилсульфата натрия. *Высокомолек. соед. А.* 2010. Т. 52. № 8. С. 1458 – 1465.
7. Логутенко О.А., Титков А.И., Воробьев А.М., Шундрин И.К., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З. Синтез наночастиц никеля восстановлением его солей модифицированным полиольным методом в присутствии полиакрилатов натрия с различной молекулярной массой. *Журн. общей химии.* 2018. Т. 88. № 2. С. 311-318.
8. Беспалов А.В., Иванова Я.О. Получение и устойчивость наноразмерных частиц серебра и палладия в среде N,N-диметилформамида, стабилизированных простым полиэфиром Лапрол 5003. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 50-55.
9. Саломатина Е.В., Смирнова Л.А., Мочалова А.Е., Кузьмичева Т.А., Грачева Т.А. Влияние природы полимера-стабилизатора на размерные характеристики наночастиц золота. *Вестн. Нижегород. ун-та.* 2013. № 2 (1). С. 107-112.
10. Litmanovich O.E., Litmanovich A.A., Marmuzov G.V., Eliseeva E.A., Litmanovich A.A., Papisov I.M. Effect of interaction between polyelectrolyte macromolecules and metal nanoparticles on the formation and properties of a polymer-metal nanocomposite sol. *Polymer Sci. Ser. A.* 2002. V. 44. N 6. P. 609-614.
11. Kästle G., Boyen H-G., Weigl F., Lengl G., Herzog T., Ziemann P., Riethmüller S., Mayer O., Hartmann C., Spatz J.P., Möller M., Ozawa M., Banhart F., Garnier M.G., Oelhafen P. Micellar nanoreactors – preparation and characterization of hexagonally ordered arrays of metallic nanodots. *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. N 11. P. 853-861. DOI: 10.1002/adfm.2003.04332.
12. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц. *Усп. химии.* 2004. Т. 73. № 5. С. 542-558.
13. Терехин В.В., Дементьева О.В., Рудой В.М. Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц методами блоксополимерной литографии. *Усп. химии.* 2011. Т. 80. № 2. С. 477 – 494.
14. Тальрозе Р.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Шаталова А.М., Отмахова О.А. Организация наночастиц в полимерных матрицах. *Высокомолек. соед. А.* 2009. Т. 51. № 11. С. 1930 – 1939.
- perspectives. *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. N 3. P. 233-257. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.
3. Krutyakov Yu.A., Olenin A.Yu., Kudrinsky A.A., Dzhurik P.S., Lisichkin G.V. Aggregative stability and polydispersity of silver nanoparticles prepared via two-phase water-organic technique. *Rus. Nanotekhnol.* 2008. V. 3. N 5-6. P. 112-117 (in Russian).
4. Samoylova N.A., Blagodatskykh I.V., Kurskaya E.A., Krayukhina M.A., Vyshivannaya O.V, Abramchuk S.S., Askadsky A.A., Yamskov I.A. Stabilization of silver nanoparticles by copolymers of maleinic acid. *Colloid. Zhurn.* 2013. V. 75. N 4. P. 455-467 (in Russian). DOI: 10.7868/S0023291213040083.
5. Soldatenko E.M., Doronin S.Yu., Chernova R.K. Chemical methods of for producing copper nanoparticles. *Butlerov Soobshch.* 2014. V. 37. N 2. P. 103-113 (in Russian).
6. Loginova T.P., Lykhina O.V., Yudanova E.A., Khotina I.A., Timofeeva G.I., Lependina O.L., Volkov V.V., Dembo K.A., Solodovnikov S.P. Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles in hybrid micelles of poly[styrene-block-(ethylene oxide)] and sodium dodecyl sulfate. *Polymer Sci. Ser. A.* 2010. V. 52. N 8. P. 849-855. DOI: 10.1134/S0965545X10080122.
7. Logutenko O.A., Titkov A.I., Vorob'ev A.M., Shundrina I.K., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z. Synthesis of nickel nanoparticles by the reduction of its salts using the modified polyol method in the presence of sodium polyacrylates with various molecular weigths. *Rus. J. General Chem.* 2018. V. 88. N 2. P. 288-294. DOI: 10.1134/S1070363218020160.
8. Bespalov A.V., Ivanova Ya.O. Preparation and stability of silver and palladium nanoparticles stabilized by polyether Laprol 5003 in N,N-dimethylformamide media. *Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 5. P. 50-55 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196205/5683.
9. Salomatina E.V., Smirnova L.A., Mochalova A.E., Kuzmicheva T.A., Gracheva T.A. Influence of the nature of the polymer stabilizer on the dimentional characteristics of gold nanoparticles. *Vestn. Nizhegorod. Un-ta.* 2013. N 2(1). P. 107-112 (in Russian).
10. Litmanovich O.E., Litmanovich A.A., Marmuzov G.V., Eliseeva E.A., Litmanovich A.A., Papisov I.M. Effect of interaction between polyelectrolyte macromolecules and metal nanoparticles on the formation and properties of a polymer-metal nanocomposite sol. *Polymer Sci. Ser. A.* 2002. V. 44. N 6. P. 609-614.
11. Kästle G., Boyen H-G., Weigl F., Lengl G., Herzog T., Ziemann P., Riethmüller S., Mayer O., Hartmann C., Spatz J.P., Möller M., Ozawa M., Banhart F., Garnier M.G., Oelhafen P. Micellar nanoreactors – preparation and characterization of hexagonally ordered arrays of metallic nanodots. *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. N 11. P. 853-861. DOI: 10.1002/adfm.2003.04332.
12. Bronstein L.M., Sidorov S.N., Valetsky P.M. Nanostructured polymer systems as nanoreactors for nanoparticle formation. *Usp. Khim.* 2004. V. 73. N 5. P. 542-558 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2004v073n05ABEH000782.
13. Terekhin V.V., Dementieva O.V., Rudoy V.M. Formation of ordered assemblies by block copolymer lithography methods. *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. N 5. P. 453-472. DOI: 10.1070/RC2011v080n05ABEH004183.
14. Talrose R.V., Shandryuk G.A., Merekalov A.S., Shatalova A.M., Otmakhova O.A. Organization of nanoparticles in polymer matrixes. *Vysokomol. Soed.* 2009. V. 51. N 11. P. 1930–1939 (in Russian).
15. Ohno S., Nese A., Cusick B., Kowalewski T., Matyjaszewski K. Polymer micelles from tadpole-shaped amphiphilic block-

15. **Ohno S., Nese A., Cusick B., Kowalewski T., Matyjaszewski K.** Polymer micelles from tadpole-shaped amphiphilic block-graft copolymers prepared by “grafting-through” ATRP. *Высокомолек. соед.* 2009. Т. 51. № 11. С. 1947–1954.
16. **Mahajan S., Renker S., Simon P.F.W., Gutmann J.S., Jain A., Gruner S.M., Fetters L.J., Coates G.W., Wiesner U.** Synthesis and characterization of Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-block-poly(hexyl methacrylate) Copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. N 8. P. 1047–1055. DOI: 10.1002/macp.200390084.
17. **Вишневецкий Д.В., Лысенко Е.А., Плуталова А.В., Черникова Е.В.** Агрегативное поведение блок-сополимеров АВ и АВС в твердой фазе и в неселективном растворителе. *Высокомолек. соед. А.* 2016. Т. 58. № 1. С. 3–14.
18. **Yuan J., Xu Z., Cheng Sh., Feng L.** The aggregation of polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene triblock copolymers in aqueous solution. *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. N 8. P. 1537-1546. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00025-3.
19. **Коузов П.А.** Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия. 1987. 264 с.
20. **Горловский И.А., Боcharова А.М., Суворова В.Д.** Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов. Л.: Химия. 1978. 224 с.
- graft copolymers prepared by “grafting-through” ATRP. *Polymer Sci. Ser. A.* 2009. V. 51. P. 1210-1217. DOI: 10.1134/S0965545X09110054.
16. **Mahajan S., Renker S., Simon P.F.W., Gutmann J.S., Jain A., Gruner S.M., Fetters L.J., Coates G.W., Wiesner U.** Synthesis and characterization of Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-block-poly(hexyl methacrylate) Copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. N 8. P. 1047–1055. DOI: 10.1002/macp.200390084.
17. **Vishnevetski D.V., Lysenko E.A., Plutalova A.V., Chernikova E.V.** Aggregative behavior of AB and ABC block copolymers in the solid phase and in nonselective solvent. *Polymer Sci. Ser. A.* 2016. V. 58. N 1. P. 1-11. DOI: 10.1134/S0965545X16010120.
18. **Yuan J., Xu Z., Cheng Sh., Feng L.** The aggregation of polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene triblock copolymers in aqueous solution. *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. N 8. P. 1537-1546. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00025-3.
19. **Kouзов P.A.** Principles of dispersion analysis of composition of industrial dust and crushed materials. L.: Khimiya. 1987. 264 p. (in Russian)
20. **Gorlovskiy I.A., Bocharova A.M., Suvorova V.D.** Laboratory manual on pigment chemistry and technology. L.: Khimiya. 1978. 224 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 04.07.2018  
Принята к опубликованию 30.10.2019

Received 04.07.2018  
Accepted 30.10.2019