

===== ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ =====

УДК 541.64:544.77:532.77:620.186

**НАНОЧАСТИЦЫ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ АМФИФИЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЩЕТКАМИ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

© 2024 г. С.В. Валужева<sup>а, \*</sup>, И.В. Иванов<sup>а</sup>, А.Я. Волков<sup>а</sup>, М.Э. Вылегжанина<sup>а</sup>, Л.Н. Боровикова<sup>а</sup>, А.А. Кутин<sup>а</sup>, А.В. Якиманский<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023

После доработки 27.04.2023

Принята к публикации 16.08.2023

Амфифильные молекулярные щетки, или графт-сополимеры (графт-СП), с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК), при высоких значениях степени полимеризации  $m$  боковых цепей и плотности их прививки можно потенциально использовать в качестве наноконтейнеров при адресной доставке лекарственных препаратов/агентов. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали наночастицы селена в нуль-валентной форме ( $\text{Se}^0$ ), обладающие комплексом уникальных свойств: фотоэлектрическими, полупроводниковыми, каталитическими и биомедицинскими. Широким спектром методов (УФ / видимая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, динамическое / электрофоретическое рассеяние света, атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия) было проведено сравнительное исследование свободных графт-сополимеров (с варьируемой степенью полимеризации гидрофильных боковых цепей ПМАК) и графт-сополимеров, загруженных наночастицами селена. Показано влияние топологии графт-СП на структурно-морфологические и спектральные характеристики как свободных амфифильных молекулярных щеток, так и щеток, загруженных наночастицами селена.

*Ключевые слова:* наночастицы селена, графт-сополимеры, структура, спектральные характеристики, морфология.

DOI: 10.31857/S0044453724020141, EDN: RCIQBS

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в науке и прикладных исследованиях проявляется большой интерес к полимерным объектам, носящим название «полимерные щетки» – привитые сополимеры с узкодисперсными, плотно привитыми боковыми цепями (polymer brushes). Наиболее перспективными объектами изучения в этой области являются амфифильные молекулярные щетки, которые содержат функциональные

группы с разным сродством к полярным и неполярным растворителям [1–7]. Самоорганизация амфифильных молекулярных щеток, которой можно управлять, изменяя их структуру, состав или соотношение компонентов, является эффективным инструментом для создания на основе таких сополимеров наноструктурированных материалов [8–13], которые перспективны для использования в биомедицине, сельском хозяйстве и биотехнологии [14, 15]. Кроме того, структурные и топологические особенности

Таблица 1. Молекулярно-массовые параметры графт-СП

№	ПИ основная цепь			графт-СП	
	$M_n \times 10^{-3}$	$n$	$D$	$m$	$f_{in}, \%$
1	31.2	49	2.5	60	100
2	30.5	48	2.6	65	100
3	31.2	49	2.5	120	100
4	30.5	48	2.6	125	100
5	30.5	48	2.6	180	100
6	30.5	48	2.6	250	100
7	31.2	49	2.5	270	100

Обозначения:  $f_{in}$  – плотность прививки боковых цепей полиметакриловой кислоты, получилось 100%, т.е. боковая цепь привита к каждому звену основной цепи;  $D$  – индекс полидисперсности;  $n$  – степень полимеризации ПИ основной цепи;  $m$  – степень полимеризации боковых цепей ПМАК.

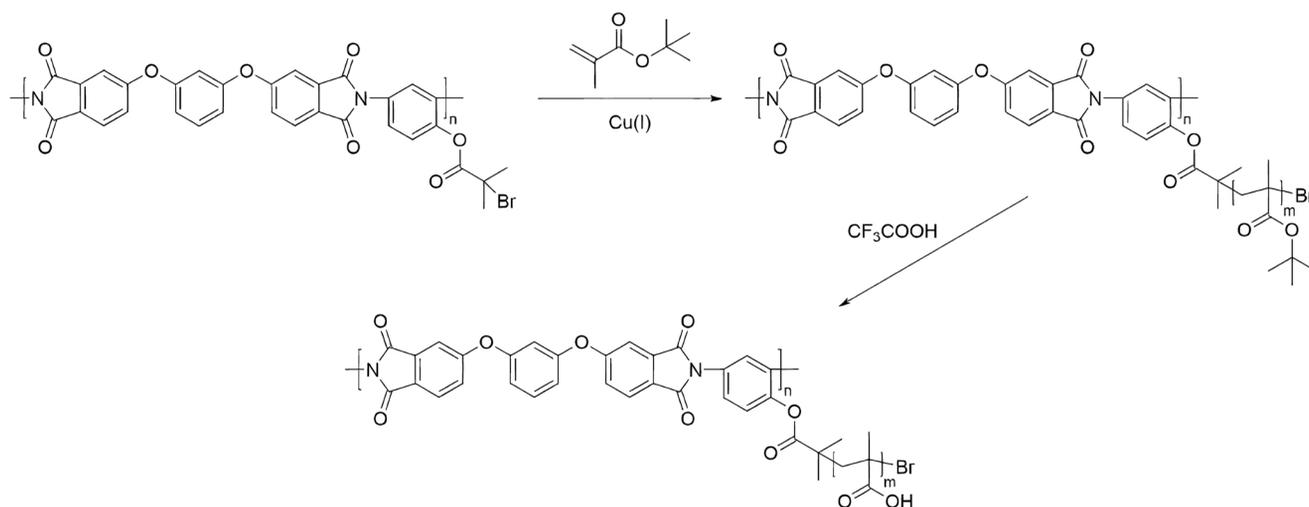


Рис. 1. Схема синтеза графт-СП (ПИ-прив-ПМАК) методом АТРП.

позволяют использовать эти объекты в качестве сверхмягких эластомеров [16, 17], молекулярных зондов и датчиков [18, 19], смазочных материалов [20], покрытий [21] и фоторезисторов [22]. Усложнение архитектуры сополимеров, например, путем введения дополнительных блоков в структуру макромолекул и создания условий для их ветвления, расширяет возможности для получения на их основе молекулярных щеток [23, 24]. Структурные особенности этих сополимеров могут влиять на их физико-химические свойства (кристалличность, температуру стеклования, поведение расплава и т.д.) [25–27]. Актуальность исследования данных полимерных систем определяется возможностями вариации их свойств путем направленного управления архитектурой, структурными параметрами

цепи (длина основной цепи, плотность прививки и длина боковых цепей) и химической природой термодинамически не совместимых основной и боковых цепей. Классическим примером таких объектов являются амфифильные молекулярные щетки (графт-СП) с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК). Эти сополимеры при высоких значениях степени полимеризации боковых цепей и плотности их прививки обладают хорошей растворимостью в воде и проявляют способность инкорпорировать в гидрофобную часть лекарственные препараты/агенты за счет гидрофобных взаимодействий [28–30].

Модификация графт-СП с узкодисперсными плотно привитыми боковыми цепями ПМАК

наночастицами (НЧ) биогенных элементов (металлов/неметаллов) может усилить и расширить спектр физико-химических и медико-биологических свойств синтезированных на их основе наноматериалов. В качестве загружаемого агента в настоящей работе использовали гидрофобные НЧ биогенного элемента-металлоида селена в нуль-валентной форме ( $\text{Se}^0$ ). Комплексы на основе НЧ селена весьма актуальны, поскольку этот химический элемент имеет уникальные фотоэлектрические, полупроводниковые, каталитические и биомедицинские свойства: например, он способен проявлять высокую противоопухолевую активность [31–36].

Целью данной работы являлись сравнительные исследования широким спектром методов (УФ/видимая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, динамическое/электрофотическое рассеяние света, атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия) структурно-морфологических и спектральных характеристик свободных и загруженных НЧ  $\text{Se}^0$  графт-СП с гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты варьируемой длины. Молекулярно-массовые параметры графт-СП представлены в табл. 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

#### Синтез графт-СП с полиимидной основной цепью и боковыми цепями ПМАК

Синтез образцов амфифильных молекулярных щеток с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПИ-прив-ПМАК или графт-СП) включал получение щеток-прекурсоров ПИ-прив-ПТБМА с боковыми цепями поли(*трет*-бутилметакрилата) (ПТБМА) методом АТРР на мультицентровых полиимидных макроинициаторах с последующим полимераналогичным кислотным гидролизом ТБМА звеньев боковых цепей (рис. 1) [37]. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных щеток (таблица 1) определяли методом мультидетекторной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) для молекулярных щеток-прекурсоров ПИ-прив-ПТБМА. Для этого были выделены индивидуальные боковые цепи ПТБМА путем селективного щелочного гидролиза полиимидной основной цепи

в ранее найденных условиях [38, 39]. По отношению значений теоретической и экспериментальной степени полимеризации боковых цепей, вычисленной по конверсии мономера по данным газовой хроматографии и определенной методом ГПХ соответственно, рассчитывали плотность прививки боковых цепей  $f_{in}$  (таблица 1) [38]. Все синтезированные образцы ПИ-прив-ПМАК характеризовались  $f_{in} = 100\%$ , при которой на каждое повторяющееся звено полиимидной основной цепи приходится одна боковая цепь ПМАК.

#### Синтез НЧ нуль-валентного селена

Синтез НЧ нуль-валентного селена ( $\text{Se}^0$ ) осуществлялся в результате реакции (1) между селенистой ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) и аскорбиновой ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) кислотами:



В реакционную колбу помещали водный раствор графт-СП и селенистой кислоты (эту смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин), затем добавляли раствор аскорбиновой кислоты согласно уравнению реакции (1) в мольном соотношении селенистой кислоты к аскорбиновой 1:2. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. После завершения реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. В водных нанодисперсиях концентрации компонентов составляли:  $C_{\text{графт-СП}} = 0.1$  мас. %,  $C_{\text{Se}} = 0.005$  мас. %, т.е. массовое отношение  $\nu$  компонентов составляло  $\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$ . Введение в реакционную среду графт-СП позволило получить стабильные растворы красновато-оранжевого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение двух месяцев, рН селен-содержащих растворов составляла 3.32–3.35. Для синтеза НЧ селена использовались селенистая и аскорбиновая кислоты («Вектон», Санкт-Петербург).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Съемка порошковых образцов графт-СП была проведена на дифрактометре SEIFERT XRD 3003 ТТ при комнатной температуре.

Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с длиной волны  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

#### *Регистрация спектров поглощения*

Измерения оптической плотности  $D$  водных растворов графт-СП и соответствующих селенсодержащих дисперсий проводили на спектрофотометре СФ-256 УВИ (ЛОМО «Фотоника», Россия) в диапазоне длин волн 200–900 нм, в кварцевых кюветах с толщиной фотометрического слоя 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

#### *Изучение морфологии графт-СП и селенсодержащих нанодисперсий методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)*

Морфологические исследования графт-СП и соответствующих нанодисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП проводили на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Растворы наносили на поверхность свежего скола слюды. Измерения выполняли в атмосферных условиях в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов FMG01 с коэффициентом жесткости  $k = 3.0 \text{ Н/м}$  и радиусом кривизны кончика острия 10 нм.

Одновременно с получением рельефа метод АСМ позволяет сканировать поверхность в режиме контраста латеральных сил (torsion), что выявляет области с различным коэффициентом трения. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer, в том числе рассчитывали среднеарифметическое отклонение профиля  $R_a$  и среднеквадратичное отклонение профиля  $R_q$  для отображаемого участка поверхности<sup>1</sup>.

#### *Определение гидродинамических размеров и $\zeta$ -потенциала*

Определение гидродинамических размеров селенсодержащих наноструктур и  $\zeta$ -потенциала нанодисперсий проводили иономером S220-Kit (Mettler Toledo; производитель – Malvern

Instruments Ltd (Великобритания), модель Zetasizer NanoZS).

#### *Исследования селенсодержащих нанодисперсий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)*

Исследования селенсодержащих нанодисперсий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе BS-500 (Tesla, Чехия) при ускоряющем напряжении  $U=60 \text{ кВ}$ , в диапазоне увеличений 9000–30000. Перед исследованием нанодисперсии наносили на медную сетку и сушили на воздухе.

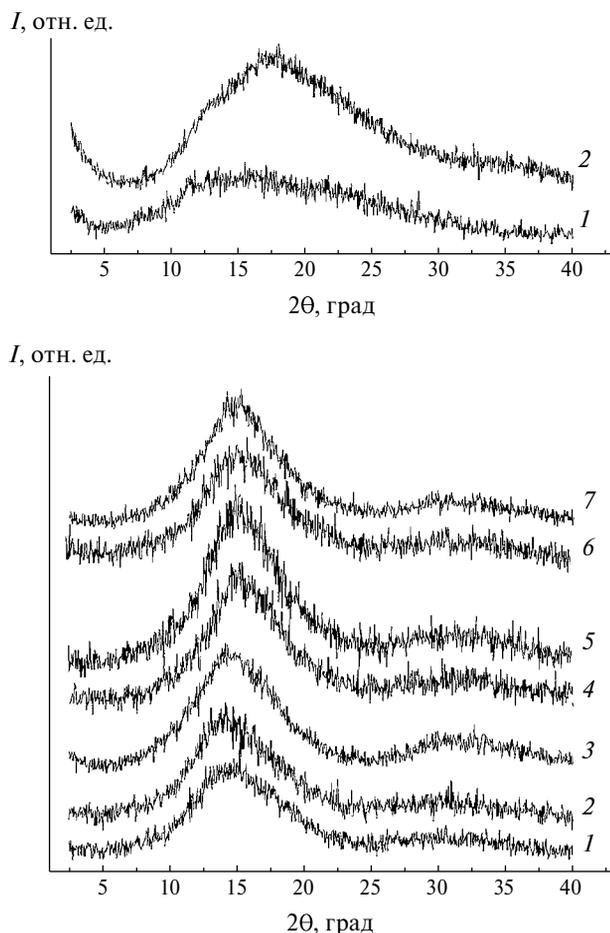
#### *pH-метрия*

Для измерения pH селенсодержащих нанодисперсий использовали милливольтметр И-160 МИ (НПО «Измерительная техника»).

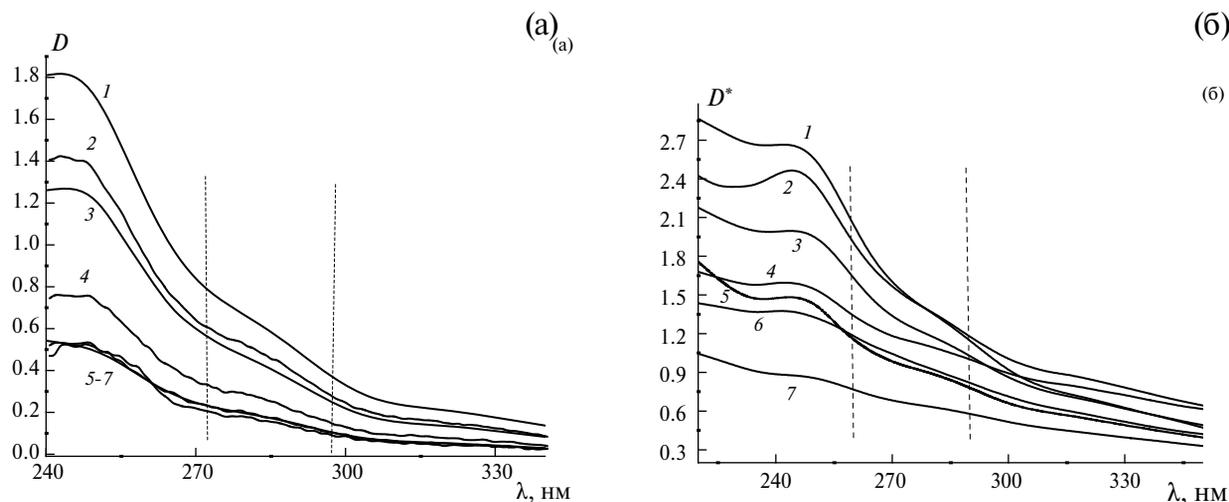
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На дифрактограмме линейного полиимида (ПИ), к которому в дальнейшем прививали боковые цепи ПМАК, (рис. 2а, 1) наблюдался широкий рефлекс, который может быть результатом сложения двух или трех рефлексов в области  $2\theta$  от 18 до  $22^\circ$ , что свидетельствует о паракристаллической структуре ПИ; линейные цепи (проводились РСА-исследования образца ПМАК с ММ, близкой ММ изученных графт-сополимеров:  $M_w = 35000$ ) имеют существенно более упорядоченную структуру, чем ПИ (рис. 2а, 2). По данным РСА, образцы свободных графт-СП (не загруженных НЧ  $\text{Se}^0$ ) имеют слабо упорядоченную кристаллическую структуру. Наименее упорядоченными являлись образцы с короткими боковыми цепями ( $m = 60$  и  $65$ ): на картине дифракции в области углов рассеяния  $2\theta = 10\text{--}40^\circ$  наблюдался ряд накладывающихся друг на друга рефлексов (рис. 2б, 1 и 2). При дальнейшем увеличении степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК наблюдались небольшой сдвиг рефлексов в сторону больших углов и возрастание степени упорядоченности (рис. 2б, 3, 4, 6). Для образца с максимальной длиной боковых цепей ( $m = 270$ ) на дифрактограмме в области углов  $2\theta = 18\text{--}35^\circ$  наблюдался менее интенсивный широкий максимум (рис. 2б, 7), т.е. его кристаллическая структура выражена слабее, чем

<sup>1</sup> ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения. (СТ СЭВ 1156-78). Дата введения – 1983-01-01.



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов: а – линейный ПИ (1) и линейная ПМАК (кривая 2); б – графт-СП с привитыми боковыми цепями ПМАК с различной степенью полимеризации  $m$ , равной 60 (1), 65 (2), 120 (3), 125 (4), 180 (5), 250 (6) и 270 (7).

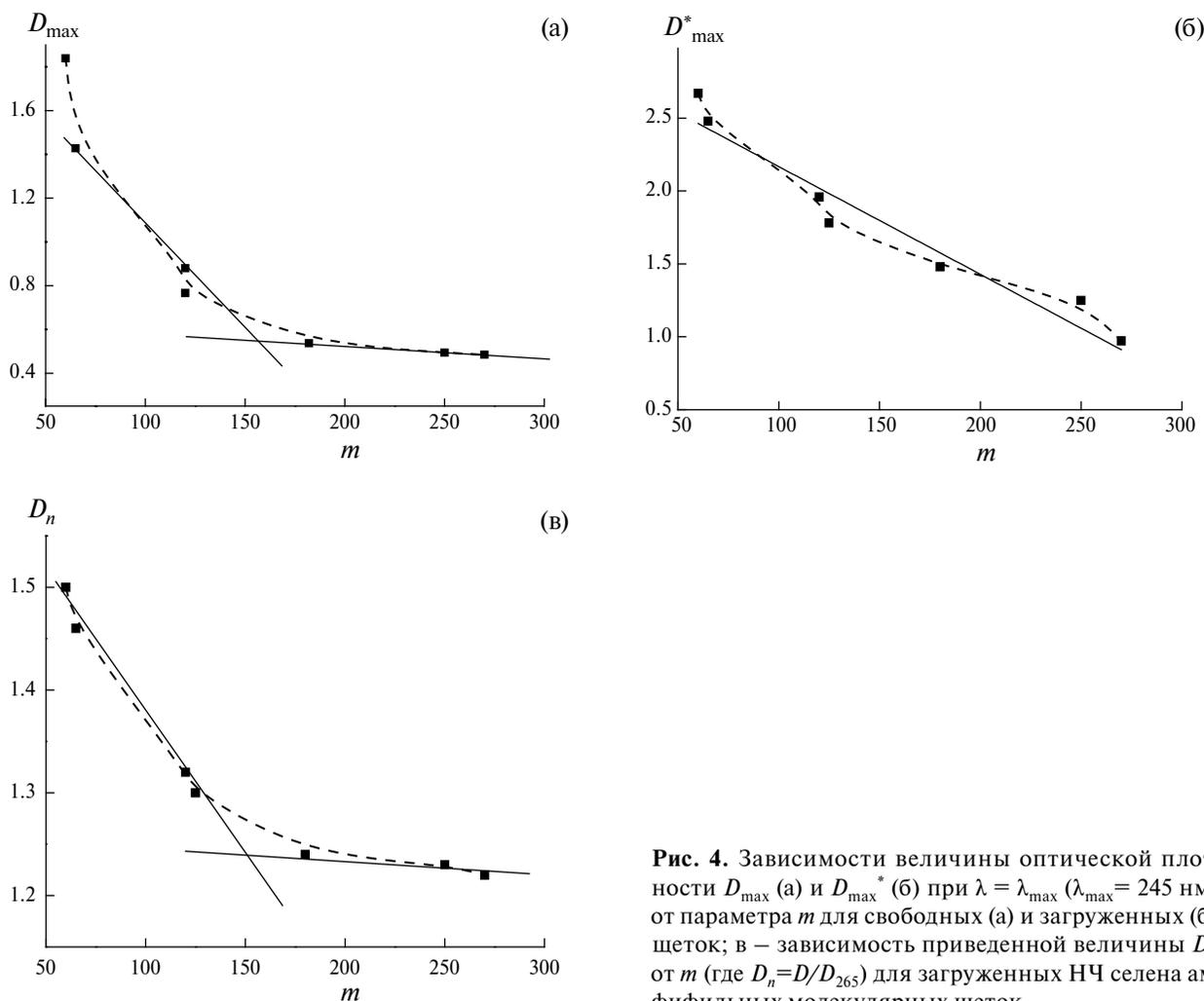


**Рис. 3.** Оптические спектры поглощения: а – свободных амфифильных молекулярных щеток (графт-СП), б – графт-СП, загруженных НЧ селена  $\text{Se}^0$ ; при варьировании степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК: 1 – 60, 2 – 65, 3 – 120, 4 – 125, 5 – 180, 6 – 250, 7 – 270.

у образцов 3–6. Некоторое сужение рефлексов на дифрактограмме образца с  $m = 180$  (рис. 2б, 5) свидетельствует о большей упорядоченности и более плотной упаковке этого образца по сравнению с образцами 3, 4, 6 и 7, т.е. можно предположить, что этот образец по своей структуре (по параметру  $m$ ) соответствует особой точке.

На рис. 3а представлены спектры поглощения свободных амфифильных молекулярных щеток при варьировании степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК. Следует отметить, что форма кривых практически одинакова. Все кривые имеют достаточно четкий максимум при  $\lambda_{\text{max}} = 245$  нм. Кроме этого, в интервале  $\lambda = 275\text{--}295$  нм для всех исследованных образцов графт-СП наблюдается «плечо», наиболее ярко выраженное для образцов 3 и 4 ( $m = 120$  и 125). Важно отметить, что чем больше значение  $m$ , тем меньше величина оптической плотности  $D$ . Однако начиная с  $m = 180$  величина оптической плотности практически не зависит от  $m$ . Таким образом, при  $m > 180$  спектральная картина заметно отличается от той, что наблюдалась при меньших значениях параметра  $m$ , т.е. и на основании спектральных данных точку  $m = 180$  можно также трактовать как особую точку.

На рис. 4а представлена зависимость  $D_{\text{max}} = f(m)$ , которая имеет параболический вид и описывается уравнением  $D_{\text{max}} = 2.81 - 0.0022m + 5.02 \times 10^{-5}m^2$  (расчет проведен в программе Origin 8). Касательные, проведенные к ветвям



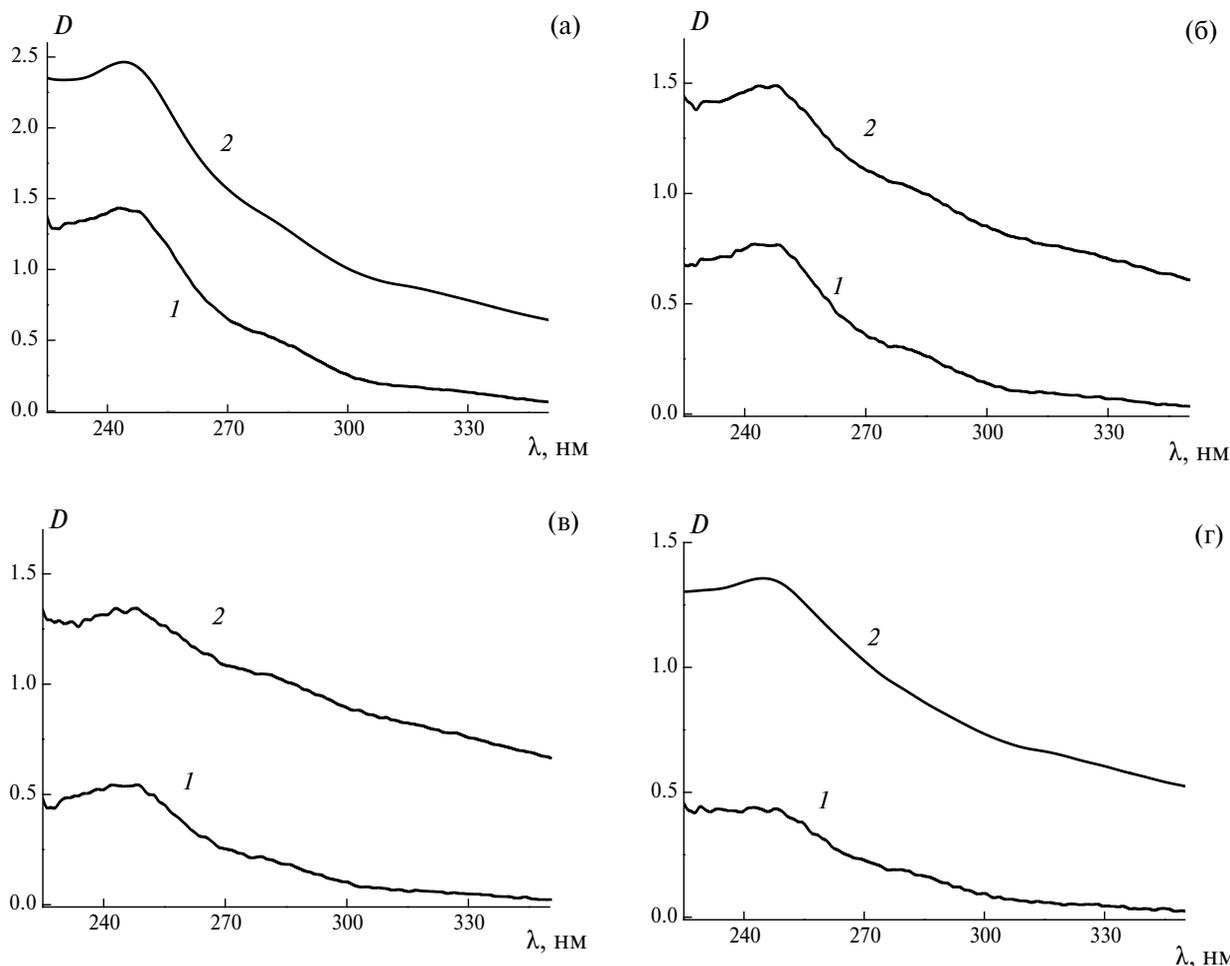
**Рис. 4.** Зависимости величины оптической плотности  $D_{\max}$  (а) и  $D_{\max}^*$  (б) при  $\lambda = \lambda_{\max}$  ( $\lambda_{\max} = 245$  нм) от параметра  $m$  для свободных (а) и загруженных (б) щеток; в – зависимость приведенной величины  $D_n$  от  $m$  (где  $D_n = D/D_{265}$ ) для загруженных НЧ селена амфифильных молекулярных щеток.

параболы, пересекаются в точке  $m = 160$ , что находится в непосредственной близости к предполагаемой на основании спектральных данных и данных РСА особой точке  $m = 180$ .

На рис. 3б представлены спектры поглощения графт-СП, загруженных НЧ селена  $\text{Se}^0$ , при варьировании степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК. Исследованные наносистемы, так же как и свободные щетки, имеют выраженный при  $\lambda_{\max} = 245$  нм максимум оптической плотности, а также «плечо» в интервале  $\lambda = 260-290$  нм, сдвинутое, по сравнению со свободными графт-СП, в «синюю область». Таким образом, в случае наносистем  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  имеет место суперпозиция вкладов в величину оптической плотности от графт-СП и НЧ селена (максимум полосы поглощения для коллоидного селена наблюдается при  $\lambda = 256$  нм) [40]. При этом, как и в случае свободных амфифильных молекулярных щеток, чем больше

значение  $m$ , тем меньше величина оптической плотности  $D^*$ . Зависимость  $D_{\max}^* = f(m)$  при  $\lambda_{\max} = 245$  нм, представленная на рис. 4б, имеет линейный характер и описывается уравнением  $D_{\max}^* = 2.907 - 0.00739m$ .

Ввиду того что зависимость  $D_{\max} = f(m)$  (при  $\lambda_{\max} = 245$  нм) для свободных амфифильных молекулярных щеток и щеток, загруженных НЧ  $\text{Se}^0$ , описывается разными уравнениями, а зависимости оптической плотности от  $m$  при  $\lambda = 265$  нм для щеток, загруженных НЧ  $\text{Se}^0$ , не наблюдается, были рассчитаны значения приведенной оптической плотности  $D_n = D_{\max}/D_{\text{Se}}$  (где  $D_{\text{Se}}$  – значение оптической плотности при  $\lambda = 265$  нм). Зависимость  $D_n = f(m)$ , представленная на рис. 4в, имеет вид параболы и описывается уравнением  $D_n = 1.72 - 0.0045m + 1.012 \times 10^{-5}m^2$ . Касательные, проведенные к двум ветвям этой параболы, пересекаются вблизи особой точки  $m = 180$ .



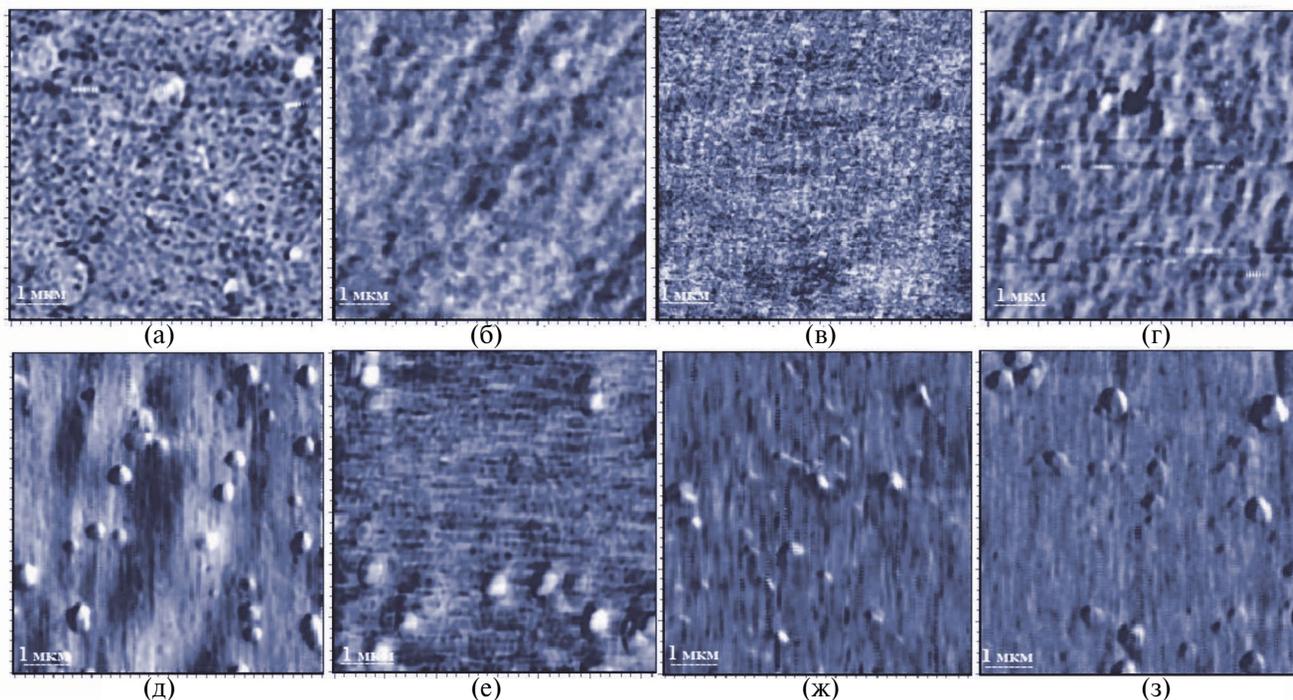
**Рис. 5.** Спектры поглощения свободных щеток (1) и соответствующих щеток, загруженных НЧ селена (2), при варьировании параметра  $m$ : 65 (а), 125 (б), 180 (в), 250 (г).

На рис. 5, а–г, для нескольких образцов ( $m = 65, 125, 180$  и  $250$ ) сопоставлены спектры поглощения свободных амфифильных молекулярных щеток и щеток, загруженных НЧ  $\text{Se}^0$ . Во всех случаях наблюдается существенное возрастание величины оптической плотности при переходе от свободных графт-СП к нанодисперсиям  $\text{Se}^0$ /графт-СП.

На рис. 6, а–г, представлены изображения поверхности тонких пленок, отлитых из водных растворов свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП с различной степенью полимеризации  $m$  боковых цепей, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме контраста латеральных сил. На изображениях для графт-СП четко прослеживается тенденция уплотнения пленки исследуемого образца при возрастании параметра  $m$  и ощутимое влияние топологии амфифильной молекулярной щетки на морфологическую картину

пленки. Так, для графт-СП с  $m = 60$  пленка имеет однородную нанопористую структуру с диаметром пор  $\sim 100$  нм (рис. 6а). Совсем иная картина наблюдается для графт-СП при  $m = 125$ : здесь прослеживается тенденция к ассоциации и ориентации макромолекул графт-СП (рис. 6б). Наиболее структурированной выглядит пленка образца с  $m = 180$  (особая точка): в этом случае образуются «шиш-кебаб»-подобные структуры (рис. 6в). Пленка образца с  $m = 250$  имеет очень плотную структуру, образованную ориентированными агрегатами амфифильных молекулярных щеток, образующих микродомены (рис. 6г).

На torsion-изображениях, полученных для селенсодержащих наносистем  $\text{Se}^0$ /графт-СП при  $\nu = 0.05$  (рис. 6, д–з), четко визуализируются дискретные структуры практически сферической формы с диаметром  $D_{\text{АСМ}} =$  от 80 до 400 нм (табл. 2). Важно отметить, что наименьшие



**Рис. 6.** АСМ-изображения (в режиме контраста латеральных сил) поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов свободных (а–г) и загруженных НЧ Se<sup>0</sup> (д–з) амфифильных молекулярных щеток (графт-СП), при варьировании степени полимеризации *m* боковых цепей ПМАК: 65 (а, д), 125 (б, е), 180 (в, ж), 250 (г, з).

размеры сферических наноструктур наблюдаются в одной точке для графт-СП с  $m = 180$ , где  $D_{АСМ} = 80–200$  нм (табл. 2). Это аналогично тому, что наблюдалось методом динамического рассеяния света (ДРС) для наносистем Se<sup>0</sup>/графт-СП: в случае щетки с  $m = 180$  величина диаметра наноструктуры была минимальной и составляла  $D_h = 68$  нм (табл. 3). Величины расчетных математических параметров отклонений профиля  $R_a$  и  $R_q$  для щеток, загруженных наночастицами селена, достигают своих минимальных значений также и в случае щетки с  $m = 180$  (табл. 2). Важно отметить, что в случае нанодисперсии Se<sup>0</sup>/графт-СП, полученной на графт-СП с  $m = 180$ , помимо сферических дискретных наноструктур визуализируются также «капсулы» размером 200–400 нм (рис. 7). Похожие «капсулы» наблюдались в работах [41, 42]. Значения среднеарифметического и среднеквадратичного отклонений профиля для данного участка поверхности соответственно составляют  $R_a = 1.1$  нм и  $R_q = 1.5$  нм.

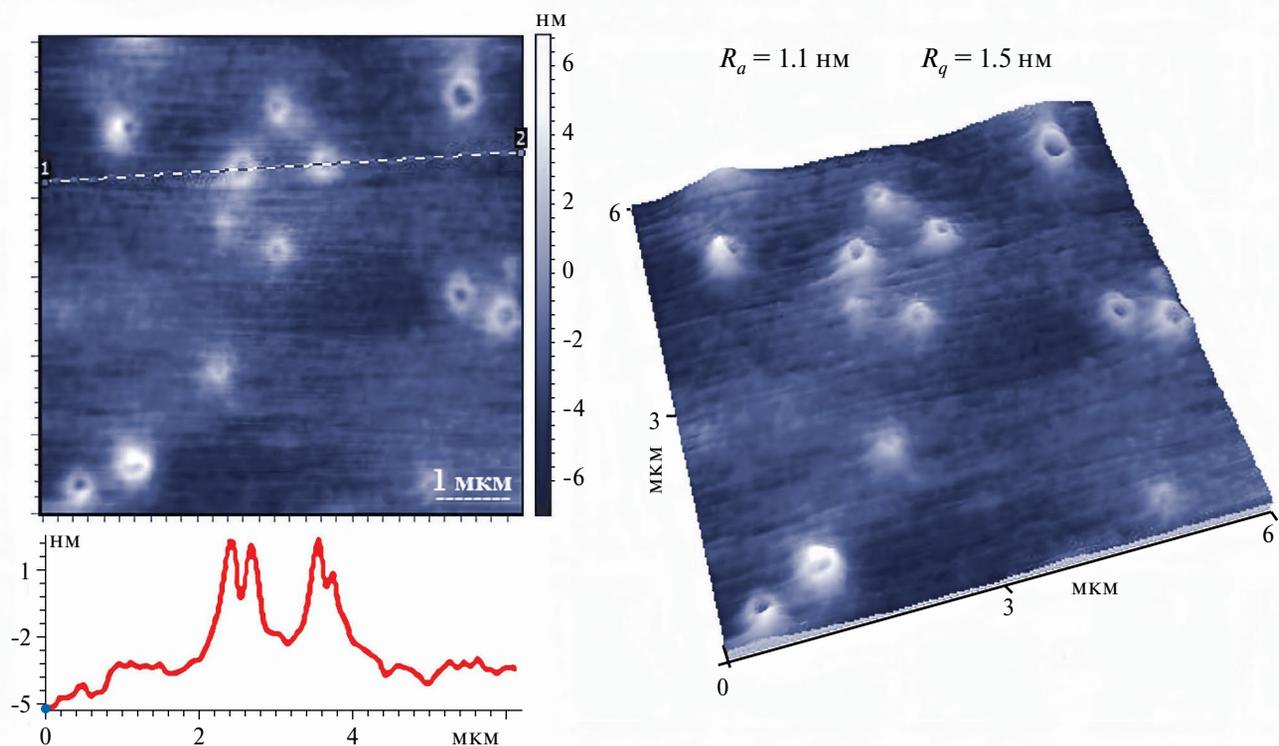
Таким образом, широким спектром физических методов (УФ/видимой спектроскопии, ДРС и АСМ) в растворе и в пленке была показана возможность регулирования спектральных, размерных и морфологических характеристик

**Таблица 2.** Размеры сферических наноструктур  $D_{АСМ}$  и расчетные математические параметры отклонений профиля  $R_a$  и  $R_q$ , определенные методом АСМ для пленок, полученных на слюде из нанодисперсий Se<sup>0</sup>/графт-СП, при варьировании параметра  $m$

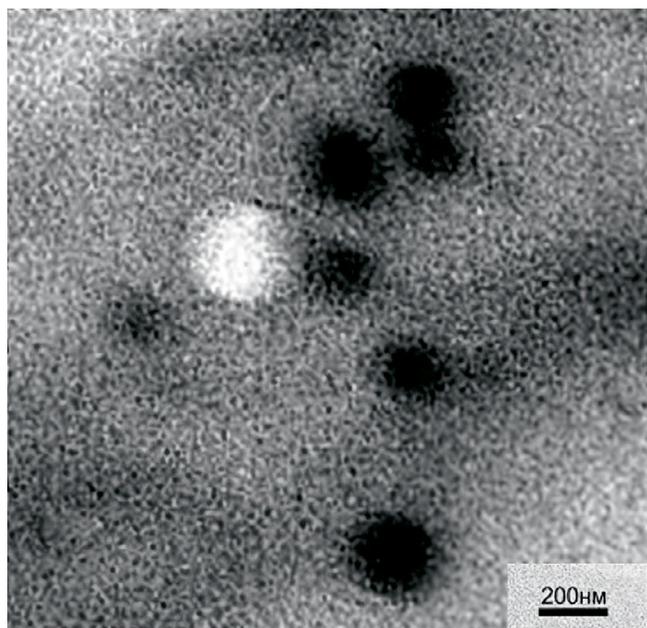
$m$	$D_{АСМ}$ , нм	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм
60	200–300	7.9	12.5
125	200–300	4.9	7.1
180	80–200	3.1	6.2
270	200–300	3.9	7.5

**Таблица 3.** Гидродинамические размеры  $D_h$  и  $\zeta$ -потенциал селенсодержащих нанодисперсий Se<sup>0</sup>/графт-СП, определенные методом динамического и электрофоретического рассеяния света при варьировании параметра  $m$

$m$	$D_h$ , нм	$\zeta$ -потенциал
60	130	-12.3
65	128	-12.0
120	124	-10.9
125	130	-10.6
180	68	-7.9
250	142	-8.2
270	123	-8.0



**Рис. 7.** АСМ-изображения (топография, 3D) и профиль поверхности тонкой пленки, полученной из селенсодержащей нанодисперсии  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  ( $m = 180$ ).



**Рис. 8.** Микрофотография селенсодержащей нанодисперсии  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  ( $m = 180$ ).

наноструктур  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  путем варьирования степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП.

На рис. 8 представлена микрофотография селенсодержащей нанодисперсии  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  ( $m=180$ ), полученная методом ПЭМ. Для этой наносистемы наблюдаются объекты двух типов: 1) сплошные дискретные наноструктуры с достаточно узким распределением по размерам:  $D_{\text{ПЭМ}} = 100\text{--}300$  нм; 2) полые «сферы» диаметром  $D_{\text{ПЭМ}} = 300$  нм (эти объекты по форме и размерам совпадают с теми, что наблюдались методом АСМ для «капсул»).

Для селенсодержащих нанодисперсий  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  были определены значения  $\zeta$ -потенциала. Полученные значения  $\zeta$ -потенциала не достигают пороговой величины этого параметрам  $\zeta = \pm 30$  мВ (табл. 3), что указывает на сравнительно невысокую степень стабильности изученных нанодисперсий [43–46]. Разница в абсолютном значении величины  $\zeta$ -потенциала для селенсодержащих нанодисперсий может быть отражением различного термодинамического состояния дисперсий при стабилизации НЧ селена

амфифильными молекулярными щетками с варьируемой степенью полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Некоторое сужение рефлексов на дифрактограмме образца графт-СП со степенью полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК, равной 180, свидетельствует о большей упорядоченности и более плотной упаковке этого образца по сравнению с другими образцами графт-СП, т.е. степень полимеризации боковых цепей  $m = 180$  соответствует особой точке. Показано, что при  $m > 180$  спектральная картина для свободных амфифильных молекулярных щеток при варьировании степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК заметно отличается от той, что наблюдалась при меньших значениях параметра  $m$ , т.е. и на основании спектральных данных точку  $m = 180$  можно трактовать как особую точку. Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленок, отлитых из водных растворов графт-СП при изменении степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК амфифильных молекулярных щеток. Наиболее интересная морфологическая картина наблюдается для образца с  $m = 180$  (особая точка): в этом случае образуются «шиш-кебаб»-подобные структуры. Широким спектром физических методов, в растворе и в пленке, проведено сравнительное исследование наночастиц селена, стабилизированных амфифильными молекулярными щетками с различной степенью полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК. Показана возможность регулирования спектральных, размерных и структурно-морфологических характеристик нанодисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП путем варьирования степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП. Сопоставление спектров поглощения свободных амфифильных молекулярных щеток и щеток, загруженных НЧ  $\text{Se}^0$ , показало, что во всех случаях наблюдается возрастание величины оптической плотности при переходе от свободных графт-СП к нанодисперсиям  $\text{Se}^0$ /графт-СП. Методами АСМ и ДРС обнаружено, что наименьшие размеры сферических наноструктур наблюдаются в особой точке для графт-СП с  $m = 180$ . Установлено, что величины расчетных математических параметров отклонений профиля  $R_a$  и  $R_q$  для нанодисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП также достигают своих минимальных значений в особой точке ( $m = 180$ ). Обнаружено,

что для селеносодержащей нанодисперсии, полученной на щетке с  $m = 180$ , помимо сферических дискретных наноструктур наблюдаются также «капсулы» размером 200–400 нм.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Narumi A., Matsuda T., Kaga H., Satoh T. et al.* // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 4835.
2. *Zhao W., Fonsny P., FitzGerald P., Warr G.G. et al.* // *Polym. Chem*. 2013. V. 4. P. 2140.
3. *Wang J., Yao K., Wang C., Tang C. et al.* // *J. Mater. Chem. B*. 2013. V. 1. P. 2324.
4. *Tripathy J., Mishra D.K., Yadav M., Behari K.* // *Carbohydr. Polym.* 2010. V. 79. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.026>
5. *Akbulut H., Endo T., Yamada S., Yagci Y.* // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*. 2015. V. 53. P. 1785. <https://doi.org/10.1002/pola.27621>
6. *Liang M., Jhuang Y.J., Zhang C.F., Tsai W.J. et al.* // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. P. 2348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.05.008>
7. *Fu G.D., Kang E.T., Neoh K.G., Lin C.C. et al.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 7593. <https://doi.org/10.1021/ma0506435>
8. *Rodchenko S., Amirova A., Milenin S., Ryzhkov A. et al.* // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 140. P.110035. doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.110035
9. *Zhao W., Fonsny P., Fitzgerald P., Warr G.G. et al.* // *Polym. Chem*. 2013. V. 4. P. 2140. <https://doi.org/10.1039/C3PY21038C>
10. *Wang J., Yao K., Wang C., Tang C. et al.* // *J. Mater. Chem. B*. 2013. V. 1. P. 2324. <https://doi.org/10.1039/C3TB20100G>
11. *Lee H., Pietrasik J., Sheiko S.S., Matyjaszewski K.* // *Prog. Polym. Sci.* 2010. V. 35. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.11.002>
12. *Chang H.-Y., Lin Y.-L., Sheng Y.-J., Tsao H.-K.* // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 4778. <https://doi.org/10.1021/ma3007366>
13. *Lian X., Wu D., Song X., Zhao H.* // *Ibid.* 2010. V. 43. P. 7434. <https://doi.org/10.1021/ma101452h>
14. *Senaratne W., Andruzzi L., Ober C.K.* // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. P. 2427. <https://doi.org/10.1021/bm050180a>

15. Peng S., Bhushan B. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 8557. <https://doi.org/10.1039/C2RA20451G>
16. Vatankhah-Varnosfaderani M., Daniel W.F.M., Everhart M.H. et al. // Nature. 2017. V. 549. P. 497.
17. Pakula T., Zhang Y., Matyjaszewski K. et al. // Polymer. 2006. V. 47. № 20. P. 7198.
18. Nese A., Lebedeva N.V., Sherwood G., Averick S. et al. // Macromolecules. 2011. V. 44. № 15. P. 5905.
19. Xu H., Sun F.C., Shirvanyants D.G. et al. // Adv. Mater. 2007. V. 19. № 19. P. 2930.
20. Banquy X., Burdynska J., Lee D.W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 17. P. 6199.
21. Xu B., Feng C., Hu J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 10. P. 6685.
22. Sun G., Cho S., Clark C., Verkhoturov S.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 11. P. 4203.
23. Sheiko S.S., MoÈller M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 4099.
24. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759.
25. Sheiko S.S., Prokhorova S.A., Beers K.L. et al. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 8354.
26. Das A., Petkau-Milroy K., Klerks G. et al. // ACS Macro. Lett. 2018. V. 7. P. 546. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00168>
27. Hansen N.M.L., Gerstenberg M., Haddleton D.M., Hvilsted S. // J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2008. V. 46. P. 8097. 28. <https://doi.org/10.1002/pola.23107>
28. Валужева С.В., Вылегжанина М.Э., Митусова К.А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 4. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S1028096021040154> [Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Mitusova K.A. et al. // J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. V. 15. № 2. P. 313. <https://doi.org/10.1134/S1027451021020336>]
29. Валужева С.В., Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э., Мелешко Т.К. // ЖТФ. 2020. Т. 90, вып. 9. С. 1462. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.09.49676.11-20> [Valueva S.V., Sukhanova T.E., Vylegzhanina M.E., Meleshko T.K. // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 9. P. 1403. <https://doi.org/10.1134/S1063784220090273>]
30. Валужева С.В., Вылегжанина М.Э., Митусова К.А., Якиманский А.В. // Матер. Объединенной конференции «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» («КЭЛТ-2021»). 13–17 сентября 2021. Черноголовка, Россия. М.: ООО «Футурис Принт», 2021. С. 180–182.
31. Wang S.F., Lu L.C., Gruetzmacher J.A. et al. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 7358. <https://doi.org/10.1021/ma050884c>
32. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Mitusova K.A. et al. // J. of Sur. Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. V. 15. № 2. P. 313. <https://doi.org/10.1134/S1027451021020336>
33. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Borovikova L. N. et al. // Ibid. 2023. V. 17. № 1. P. 150. <https://doi.org/10.1134/S102745102301024X>
34. Sukhanova T.E., Valueva S.V., Vylegzhanina M.E. et al. Selenium: Dietary Sources, Properties and Role in Human Health. Nova Science Publishers, Inc. New York. USA. 2015. С. 6. P. 159.
35. Валужева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329.
36. Валужева С.В., Суханова Т.Е., Матвеева Н.А. и др. // Сб. статей Второй междунар. научно-практической конф. «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине» (PhysioMedi). 26–28 октября 2011. Санкт-Петербург, Россия. С. 130.
37. Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V. et al. // Polym. Sci. Ser. B. 2018. V. 60. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1560090418010098>
38. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M. et al. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 4267. <https://doi.org/10.1002/pola.26846>
39. Meleshko T.K., Ivanova A.S., Kashina A.V. et al. // Polym. Sci. Ser. B. 2017. V. 59. P. 674. <https://doi.org/10.1134/S1560090417060045>
40. Бусев А.И. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 467 с.
41. Voronin D.V., Kozlova A.A., Verkhovskii R.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 2323. <https://doi.org/10.3390/ijms21072323>
42. Bollhorst T., Rezwan K., Maas M. // Chem. Soc. Rev. (Review Article). 2017. V. 46. P. 209. <https://doi.org/10.1039/C6CS00632A>
43. Sperling R.A., Parak W.J. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2010. V. 368. P. 1333. <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0273>
44. Akagi T., Watanabe K., Kim H., Akashi M. // Langmuir. 2010. V. 26. № 4. P. 2406. <https://doi.org/10.1021/la902868g>
45. Elsbahy M., Karen L. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. 020901. <https://doi.org/10.1063/1.4990501>
46. Elsbahy M., Karen L. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 7. P. 2545. <https://doi.org/10.1039/c2cs15327k>