

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМООРГАНИЗАЦИИ И ЗАВИСИМОСТИ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОТ МАССОВОГО СООТНОШЕНИЯ СЕЛЕН: ПОЛИМЕР В РАСТВОРЕ

**С.В. Валуева,  
Л.Н. Боровикова**

*Институт высокомолекулярных соединений РАН*

*Россия, 199004,  
г. Санкт-Петербург,  
Большой пр. В.О., 31*

*e-mail: diadora3@mail.ru*

С использованием комплекса оптических методов ((двойное лучепреломление в потоке (ДЛП), статическое и динамическое светорассеяние)) изучены наноструктуры, образующиеся в результате процесса восстановления ионного селена в редокс-системе селенит-аскорбат в водных растворах оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ), и исследована зависимость морфологических характеристик полученных наноструктур от массового соотношения селен : полимер в растворе. С использованием метода спектрофотометрии было показано, что константа скорости реакции возрастает по мере увеличения массового соотношения селен : полимер. Экспериментально зафиксирован эффект адсорбции значительного числа макромолекул (до 3200) на наночастицах селена, приводящий к формированию сверхвысокомолекулярных наноструктур, форма которых приближается к сферической, с высокой плотностью полимерной оболочки. Охарактеризовано термодинамическое состояние растворов наноструктур. Установлено, что при увеличении массовой доли селена в растворе существенно возрастает число молекул полимера, адсорбированных на поверхности наночастиц аморфного селена. В области образования устойчивых дисперсий для полимерных наноструктур рассчитаны значения свободной энергии взаимодействия макромолекула-наночастица селена. Показано, что средняя плотность наноструктуры существенно зависит от концентрации селена в растворе.

Ключевые слова: нанокomпозиты, наноструктуры, адсорбция, морфология, селен, спектрофотометрия, светорассеяние.

---

### Введение

В настоящее время можно отметить постоянно растущий интерес исследователей к проблеме синтеза наночастиц и наносистем и изучению их свойств. Наноразмерные частицы (НРЧ) в отсутствие стабилизаторов представляют собой типичные лиофобные коллоиды, характеризующиеся весьма низкой устойчивостью. Причем чисто зарядовой стабилизации НРЧ явно недостаточно, особенно в неполярных органических средах. Поэтому для повышения их устойчивости применяют самые разнообразные вещества, из которых наибольшее значение имеют высокомолекулярные соединения. В результате такой стабилизации, получившей название стерической, НРЧ будут окружены предохраняющим барьером, представляющим собой сплошной слой сольватированных полимерных цепей достаточных размеров, в результате чего, коллоидная система становится неогра-



ниченно устойчивой до тех пор, пока защитный слой остается неповрежденным. В этом смысле такие стабилизированные частицы можно рассматривать как сложные: ядро их лиофобно, а наружный слой – лиофилен.

Очевидно, что в формировании полимерных наноструктур ключевую роль играют силы дальнего действия между наночастицами и макромолекулами, а также между образующимися наноструктурами. Свойства наноструктур, не в последнюю очередь, зависят и от явлений на межфазных поверхностях наночастица-полимер, наночастица-растворитель и полимер-растворитель. Существует также обратная связь: морфология полимерных наносистем определяет характер процессов формирования наноструктур. Эти факторы в значительной мере обуславливают уникальные свойства полимерных нанокомпозитов и, в конечном счете, их применение.

Следует отметить, что практически не изучены полимер-стабилизированные наночастицы неметаллов. Особый интерес в этом плане представляют наночастицы аморфного селена (нано- $\alpha$ - $Se^0$ ), которые обладают не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, но и исключительно широким профилем биологической активности.

В настоящей работе, с целью установления характера влияния массового соотношения  $\nu$  селен : полимер в растворе, при фиксированной ММ полимерной матрицы, на морфологические характеристики и процесс формирования наноструктур, оптическими и спектрофотометрическими методами были изучены селенсодержащие наноструктуры на основе жесткоцепных молекул оксиэтилцеллюлозы.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили селенсодержащие наноструктуры, получаемые восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии полимерного стабилизатора – оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ). Молекулярная масса (ММ) полимерной матрицы составила:  $M_w = 150 \times 10^3$  (табл.). Данный полимер относится к типичным жесткоцепным полимерам. В частности, в водных средах число  $S$  мономерных звеньев в сегменте Куна для ОЭЦ составляет 30 [1].

Изучение кинетики восстановления в системе ОЭЦ-нано- $Se^0$ -вода проводили при фиксированной концентрации полимера в реакционной смеси ( $c_{OЭЦ} = 0.1 \text{ мас.}\%$ ), регистрируя изменение оптической плотности раствора спектрофотометрически при длине волны 320 нм. Массовое соотношение ( $\nu$ ) селен : полимер в реакционной смеси изменялось в широком диапазоне:  $\nu = c_{Se}/c_{ПМАК}$  ( $\nu = 0.025; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ). Зависимость логарифма оптической плотности от времени на начальном участке имела линейный характер, что соответствует псевдопервому порядку реакции [2]. Соответствие первому порядку реакции было подтверждено соответствующими зависимостями логарифма оптической плотности от времени для реакции селенистой кислоты без полимерной матрицы, что коррелирует с литературными данными для таких систем [2]. Величины константы скорости реакции формирования нанокомпозитов  $k^*$  были рассчитаны по известному методу Гуггенгейма [3], предложенному для реакций первого и псевдопервого порядков. Расчет  $k^*$  был проведен по формуле  $k^* = \ln(D_k/(D_k - D_i))/t_i$ , где  $D_k$  – оптическая плотность, характеризующая конец процесса (в нашем случае 24 часа),  $D_i$  – оптическая плотность в данный момент времени  $t_i$ . Условия проведения реакции нано- $\alpha$ - $Se^0$  в растворе полимера выдерживались постоянными, на изменение величины  $k^*$  оказывало влияние только варьирование концентрации селена в реакционной смеси. В результате, было показано, что значение константы скорости реакции возрастает по мере увеличения массового соотношения селен : полимер (табл.).

Методом упругого (статического) рассеяния света в растворах в воде [4] определяли ММ  $M_w^*$  и среднеквадратичные радиусы инерции  $R_g^*$  наноструктур, а также по величинам второго вириального коэффициента  $A_2^*$  – их сродство к растворителю. По соотношению ММ молекул ОЭЦ и образуемых ими наноструктур вычисляли количество  $N^*$  адсорбированных макромолекул на поверхности нано- $\alpha$ - $Se^0$ . Значения  $M_w^*$ ,  $N^*$ ,  $R_g^*$  и  $A_2^*$  представлены в таблице. Для определения приведенной интенсивности рассеяния рас-



творов  $R_\theta$  использовали фотогониодиффузомер «Fica». Длина волны падающего вертикально поляризованного света составляла  $\lambda = 546.1$  нм. Измерения проводили в интервале углов рассеяния  $\theta = 30^\circ - 150^\circ$ . Очистку растворов проводили через миллипору (Millex-HV) диаметром 0.45 мкм. Значения инкремента показателя преломления  $dn/dc$  получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23.

Обработку экспериментальных данных светорассеяния для растворов наноструктур осуществляли методом Зимма путем двойной экстраполяции (к  $c = 0$  и  $\theta = 0$ ) зависимости  $Kc/R_\theta$  от  $\sin^2(\theta/2) + kc$  ( $K$  – калибровочная константа,  $k$  – численная константа).

На основании данных по  $M_w^*$  и среднеквадратичным радиусам инерции по формуле (1) определяли величины средней плотности наноструктур

$$\Phi^* = 3 M_w^* / 4\pi N_a R^3_{эф}, \quad (1)$$

где  $R_{эф} = 1,29 R_g^*$  [5]. Значения  $\Phi^*$  приведены в таблице.

Методом квазиупругого (динамического) светорассеяния [6] определяли средние гидродинамические размеры наноструктур  $R_h^*$  (таблица). По соотношению экспериментальных величин  $R_g^*$  и  $R_h^*$  находили значение конформационно-структурного параметра  $\rho^*$  (табл.) [6].

Оптическая часть установки для измерения динамического рассеяния света укомплектована гониометром ALV-SP (Германия) (источник света – гелий-неоновый (He-Ne) лазер Spectra-Physics с длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм, мощностью  $\sim 20$  мВт). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photo Cor-FC с числом каналов 288 (изготовитель – ЗАО «Антекс», Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals (фирма «Гелиос», Россия).

Методом двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) [7] по характеру градиентной зависимости величины ДЛП  $\Delta n$  оценивали молекулярную дисперсность растворов образующихся наноструктур (см. таблицу). При этом величину ДЛП  $\Delta n$  определяли в зависимости от градиента скорости вращения ротора  $g$ , концентрации раствора  $c$  и соотношения селен : полимер в системе  $v$ . Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 4 см и величиной зазора между ротором и статором 0.03 см. Во избежание изменений вязкости растворов и оптических искажений, вызываемых температурным градиентом, все исследования ДЛП проводили при термостатировании при 21°C. Для градуировки установки применяли фенилэтиловый спирт, который обладает значительным ДЛП ( $\Delta n/g = 17 \times 10^{-12}$ ), а также – систему полистирол-бромформ. Погрешность определения характеристической величины двойного лучепреломления  $[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n / g c \eta_0)$  не превышала 10% ( $\eta_0$  – вязкость растворителя). Измерения проводили при  $g < g_k$ , где  $g_k$  – градиент скорости, при котором наступает турбулентность потока.

Экспериментальная величина  $[n]$  в общем случае, когда  $dn/dc \neq 0$ , складывается из трех эффектов:  $[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f$ , где  $[n]_e$  – собственная анизотропия,  $[n]_{fs}$  – эффект микроформы,  $[n]_f$  – эффект макроформы [7]. При этом величина полной сегментной анизотропии  $[n]_{fs} + [n]_e$  определяется равновесной жесткостью полимерной цепи и структурой элементарного звена полимера, а величина  $[n]_f$  связана с асимметрией формы частицы  $\rho$  соотношением

$$[n]_f = ((n_s^2 + 2)/3)^2 \times (M_w^* (dn/dc)^2 f(p)) / (30\pi R T n_s) = const M_w^* (dn/dc)^2 f(p), \quad (2)$$

где  $n_s$  – показатель преломления растворителя,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $f(p)$  – табулированная функция отношения осей жесткого эллипсоида, аппроксимирующего частицу [7].

### Результаты и их обсуждение

Результаты измерений статического светорассеяния указывают на то, что во всех системах образовались селен-содержащие наноструктуры ОЭЦ. Молекулярная масса растворенных частиц после восстановления составила от 4.4 до 480 миллионов, что соответствует адсорбции на одной наночастице от 30 до 3200 молекул ОЭЦ в зависимости от  $v$ .



Максимальное значение молекулярной массы наноструктур, и, соответственно, максимальное значение числа адсорбированных на наночастице макромолекул, достигалось при  $\nu = 0.1$  (табл.). Это может служить подтверждением высказанного ранее предположения о том, что данное массовое соотношение селен : полимер соответствует насыщению адсорбционной емкости наночастиц аморфного селена [8]. Данные статического светорассеяния позволяют также судить о термодинамическом состоянии растворов наноструктур по величине второго вириального коэффициента  $A_2^*$ . Оказалось, что его величина очень сильно изменяется при переходе от одного значения  $\nu$  к другому. Следует отметить тот факт, что при  $\nu = 0.1$  значение  $A_2^* = 0$  (что является точкой локального минимума на зависимости второго вириального коэффициента  $A_2^*$  от массового соотношения селен: полимер в растворе  $\nu$ ) – это характеризует раствор наноструктур как идеальный (табл.).

Таблица

**Константы скорости реакции и морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе оэксиэтилцеллюлозы**

$\nu$	$k^* ?$ $10^3, c^{-1}$	$M_w^* ? 10^{-6}$	$N^*$	$A_2^* ? 10^4,$ $cm^3mole/g^2$	$R_g^*,$ нм	$R_h^*,$ нм	$\rho^*$	$p^*$	$\Phi^* ? 10^2,$ $g/cm^3$	$-\Delta G$ $? 10^7$ $Дж/м^2$
0	-	0.015	-	-	-	117	-	2.5	-	-
0.015	-	5.0	33	-0.5	112	205	0.6	-	0.1	1
0.025	0.3	6.0	40	-0.6	65	173	0.4	-	0.4	2
0.030	-	5.0	33	-3.0	62	163	0.4	-	0.4	2
0.040	-	4.4	29	-1.4	65	144	0.5	-	0.3	2
0.050	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.065	-	30	200	1.3	85	147	0.6	1.5	1	1
0.100	3.7	480	3200	0	85	147	0.6	1.4	14	1
0.150	4.0	60	400	1.2	50	136	0.4	1.2	9	3
0.200	5.4	45	300	-5.6	52	168	0.3	1.0	7	3

Представление о форме наноструктур можно получить, сопоставляя значения величин  $R_g^*$  и  $R_h^*$ . Как видно из таблицы, при низких значениях  $\nu$  гидродинамический радиус  $R_h^*$  и среднеквадратичный радиус инерции  $R_g^*$  наноструктур максимальны, повторно максимум на зависимости  $R_g^*(\nu)$  достигается при  $\nu = 0,065-0,1$ , и после этого размеры наноструктур вновь убывают. Структурно-конформационный параметр  $\rho^* = R_g^*/R_h^*$  также достигает своего максимального значения  $\rho^* = 0,6$  при  $\nu = 0,065 - 0,1$ , и это значение с определенным допущением можно считать соответствующим форме, близкой к сферической (таблица). Во всем же диапазоне  $0,015 < \nu < 0,065$  и  $\nu > 0,1$  значения структурно-конформационного параметра  $\rho^*$  являются аномально низкими, характерными для микрогелей, или для структур, у которых практически вся масса сосредоточена в центре.

Интересно сопоставить полученные данные с результатами расчетов средней плотности наноструктур  $\Phi^*$  по формуле (1). Согласно полученным данным, во всех случаях формируются наноструктуры, плотность которых значительно (на один – три порядка) превосходит соответствующую характеристику для полимерного клубка [7] (таблица). Получается, что большие размеры наноструктур при малых  $\nu$ , и меньшие молекулярные массы полученных частиц, соответствуют наиболее низким значениям плотности частиц. Максимальная же плотность достигается при  $\nu = 0,1$ , а затем, с ростом  $\nu$ , опять убывает, что может служить косвенным доказательством того, что данное массовое соотношение селен: полимер соответствует насыщению адсорбционной емкости наночастиц аморфного селена.

Непосредственную информацию о форме наноструктур можно получить, анализируя данные по ДЛП. В приближении  $[n] \approx [n]_f$  расчет параметра формы  $p^*$  показал, что конформация наноструктур сильно отличается от гауссова клубка:  $p^* = 1,5$  (таблица). Известно, что в водных средах макромолекулы ОЭЦ имеют конформацию гауссова клубка [1], что было подтверждено и нашими измерениями ( $\rho_{OЭЦ} = 2,5$ , см. таблицу). С учетом повышенной равновесной жесткости макромолекул ОЭЦ (величина сегмента Куна  $A =$



30 нм [1]), фактическая величина параметра  $p^*$  окажется заметно меньше и еще ближе к 1. Таким образом, согласно данным по ДЛП, все рассмотренные наноструктуры имеют или сферическую форму, или их форма очень слабо отличается от таковой.

На основании соотношения [9]

$$\Delta G^* = kT \ln C_e / \pi D_{\text{сф}}^2, \quad (3)$$

которое применимо в области устойчивых дисперсий для сферических наноструктур произвольной морфологии, были получены значения свободной энергии  $\Delta G^*$  взаимодействия макромолекула – наночастица в расчете на единицу площади поверхности частицы (таблица). В уравнении (3)  $c_e$  – равновесная концентрация полимера в мольных долях мономерных звеньев,  $D_{\text{сф}} = 2R_{\text{сф}}$ , ( $R_{\text{сф}} = 1,29 R_g^*$ ). Из таблицы видно, что, несмотря на значительные изменения молекулярной массы наноструктур, и возможную разницу в их морфологии при различных значениях  $\nu$ , величина свободной энергии меняется относительно слабо. Ввиду того, что величина свободной энергии определяется прежде всего типом нековалентного взаимодействия макромолекула – наночастица, можно предположить, что во всех рассмотренных случаях реализуется один их тип – гидрофобные взаимодействия неполярных фрагментов макромолекул ОЭЦ с наноселеном.

### Заключение

Во всех исследованных системах зафиксирован факт адсорбции значительного числа макромолекул ОЭЦ на наночастицах селена с формированием сверхвысокомолекулярных плотноупакованных наноструктур с формой, близкой к сферической.

Показано, что увеличение массовой доли селена в растворе до  $\nu = 0,1$  сопровождается существенным ростом ММ наноструктуры, при этом величина радиуса инерции  $R_g^*$  и гидродинамического радиуса  $R_h^*$  слабо и немонотонно зависит от концентрации селена в водном растворе. С другой стороны, средняя плотность наноструктур  $\Phi^*$  существенно зависит от концентрации селена в растворе.

Установлено, что точка  $\nu = 0,1$  является «особой», так как она соответствует точке экстремума на зависимостях молекулярно-конформационных параметров от массового соотношения селен : полимер в растворе. Вероятно, значение массового соотношения селен : полимер  $\nu = 0,1$  соответствует насыщению адсорбционной емкости наночастиц аморфного селена.

### Список литературы

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. – Л.: Наука, 1986. – 380 с.
2. Shaker A.M. Kinetics of Reduction of Se(IV) to Se-Sol // J. of Colloid and Interface Science. – 1996. – Vol. 180. – P. 225-231.
3. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. – М.: МГУ, 1976. – 320 с.
4. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. – Л.: Наука, 1986. – 288 с.
5. Pogodina N.V., Tsvetkov N.V. Structure and Dynamics of the Polyelectrolyte Complex Formation // Macromolecules. – 1997. – Vol. 30, № 17. – P. 4897-4904.
6. Berne B.I., Pecora R. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics. – 2<sup>nd</sup> ed. Dover Publications Inc. Minneola. N.Y. – 2000. – 376 p.
7. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. – М.: Наука, 1964. – 719 с.
8. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И. Влияние соотношения компонентов комплекса селен : поливинилпирролидон на процесс формирования и морфологические характеристики наноструктур // ЖФХ. – 2008. – Т. 82, № 6. – С. 1131-1136.
9. Литманович О.Е., Паписов М.М. Влияние длины макромолекул на размер частиц металла, восстановленного в полимерном растворе // Высокомолек. соед. А. – 1999. – Т. 41, № 11. – С. 1824-1830.



## RESEARCH OF PROCESS OF SELF-ORGANIZATION AND DEPENDENCE OF MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF SELENIUM-CONTAINING NANOSTRUCTURES ON THE BASIS OF OXYETHYLCELLULOSE ON MASS RATIO SELENIUM : POLYMER IN SOLUTION

**S.V. Valueva,  
L.N. Borovikova**

*Institute of high-molecular  
bonds of the Russian Academy  
of Sciences*

*Bolshoy Av. V.O., 31,  
St.-Petersburg, 199004, Russia*

*e-mail: diadora3@mail.ru*

With use of a complex of optical techniques (birefringence in a stream (BRS), static and dynamic light scattering) the nanostructures formed as a result of process of reduction of ionic selenium in selenite-askorbate redox system in water solutions of oxyethylcellulose (OEC) are studied, and dependence of morphological characteristics of received nanostructures on a mass ratio selenium : polymer in a solution is investigated. With use of a method of a spectrophotometry it has been shown that the rate constant increases in process of increase of a mass ratio selenium : polymer. The effect of adsorption of significant number of macromolecules (to 3200) on the selenium nanoparticles resulting in formation of supermacromolecular nanostructures with a form close to spherical and a high density of a polymeric cover is experimentally detected. Thermodynamic condition of solutions of nanostructures is characterised. It is positioned that at increase in a mass fraction of selenium in a solution the number of molecules of the polymer adsorbed on a surface of nanoparticles of amorphous selenium essentially increases. In a field of formation of steady dispersions for polymeric nanostructures values of a free energy of interaction of macromolecule-selenium nanoparticle are calculated. It is shown that the average density of microstructure essentially depends on concentration of selenium in a solution.

Key words: nanocomposites, nanostructures, adsorption, morphology, selenium, spectrophotometry, light scattering.