

**НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА В ГИБРИДНЫХ МИЦЕЛЛАХ  
ПОЛИЛАКТИД-БЛОК-ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА  
НАТРИЯ В ВОДЕ**

© 2019 г. Т. П. Логинова<sup>1,\*</sup>, В. В. Истратов<sup>1</sup>, Э. В. Штыкова<sup>1,2</sup>, В. А. Васнев<sup>1</sup>, А. А. Матюшин<sup>1,3</sup>,  
И. В. Щетинин<sup>1,4</sup>, Е. А. Олейниченко<sup>1,5</sup>, В. Н. Таланова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Первый Московский государственный медицинский университет МЗ РФ, Москва, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

<sup>5</sup>Научно-исследовательский институт физико-химической биологии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: tlg@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 18.12.2017 г.

После доработки 22.02.2018 г.

Принята к публикации 22.02.2018 г.

В гибридных мицеллах полилактид-блок-полиэтиленоксида и додецилсульфата натрия в одностадийном процессе получены наночастицы магнетита. Исследования, проведенные методами динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния, показали, что гибридные мицеллы образуют мицеллярные ассоциаты, а размер наночастиц магнетита в гибридных мицеллах блок-сополимера варьируется от 0.5 до 10 нм. Измерена специфическая намагниченность твердых образцов.

DOI: 10.1134/S002347611806022X

**ВВЕДЕНИЕ**

Амфифильные блок-сополимеры являются объектом внимания исследователей последние десятилетия [1–6]. Главной особенностью этих соединений является способность образовывать термодинамически устойчивые мицеллярные растворы [7–9].

Использование амфифильных блок-сополимеров для стабилизации наночастиц металлов и их оксидов является одним из наиболее эффективных методов. Наночастицы магнетита, входящие в состав водорастворимых блок-сополимерных нанокомпозитов, применяют для решения различных биохимических и медицинских задач [10–13].

Использование полилактида в амфифильных блок-сополимерах связано с тем, что при его деградации образуются естественные продукты метаболизма, это делает примененные полимера в медицине и биотехнологии особенно привлекательным [14–19]. Другим наиболее распространенным веществом в амфифильных блок-сополимерах является полиэтиленоксид из-за его водорастворимости и биосовместимости с биологическими объектами [20–26].

В [15, 17, 19] для стабилизации наночастиц магнетита в полилактид-блок-полиэтиленоксиде

и полиэтиленоксид-поли(лактид-со-гликолид)-полиэтиленоксиде используются такие низкомолекулярные анионные соединения, как олеиновая кислота и глутаровый альдегид, которые, с одной стороны, создают монослой на поверхности наночастиц магнетита и предотвращают их агрегацию, а с другой, делают их гидрофобными. Для устранения этого недостатка проводят лиофилизацию наночастиц магнетита олеиламином, плуроником F-127, полиэтиленоксидом и т.д. При этом следует отметить многостадийную методику получения таких нанокомпозитов из-за необходимости отделения непрореагировавшего компонента каждого слоя, что, по всей видимости, может приводить к уменьшению величины намагниченности полимерных нанокомпозитов и увеличению продолжительности процесса.

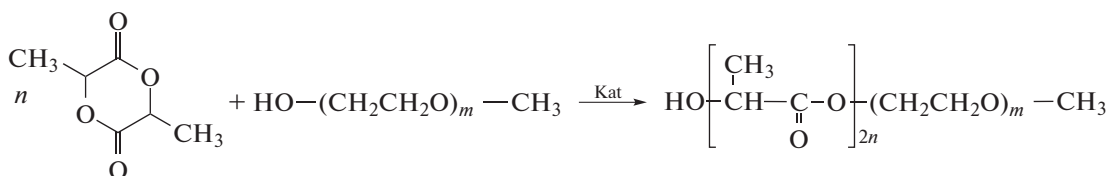
В [27, 28] опубликованы данные о получении и свойствах наночастиц феррита кобальта и магнетита в гибридных мицеллах полистирол-блок-полиэтиленоксида и додецилсульфата натрия (ПЛ-блок-ПЭО/ДСН).

В данной работе с использованием метода ультразвукового диспергирования получены и исследованы свойства наночастиц магнетита в гибридных мицеллах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН в водных

растворах при комнатной температуре. Отметим, что одним из главных преимуществ метода ультразвукового диспергирования получения наночастиц магнетита в гибридных мицеллах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН по сравнению с другими методами являются одноэтапность и ускоренное протекание процесса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** L-лактид (99%, “Aldrich”), монометилловый эфир полиэтиленгликоля (МПЭГ,



$M_n - 18000, m - 90, 2n - 135.$

**Методика синтеза ПЛ-блок-ПЭО.** В круглодонную колбу, снабженную магнитным перемешивателем, загружали L-лактид (1.296 г,  $9 \times 10^{-3}$  моль), МПЭГ (0.400 г,  $1.0 \times 10^{-4}$  моль) и катализатор —  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (0.057 г,  $1.4 \times 10^{-4}$  моль). Синтез проводили в расплаве при температуре  $155^\circ\text{C}$  в течение 18 ч, после чего расплав остужали, блок-сополимер растворяли в хлороформе (5 мл) и высаживали в метанол (200 мл). Выпавший блок-сополимер отфильтровывали и сушили в вакууме 40 Па при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 48 ч.

**Методика синтеза ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .** Наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в воде синтезированы по методике [30]. Для получения наночастиц магнетита в мицеллах ПЛ-блок-ПЭО в воде к 0.02 г блок-сополимера и 0.007 г ДСН в 2.5 мл хлороформ/этанол добавляли 0.870 мл водного коллоидного раствора магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и обрабатывали его ультразвуком в течение 2 мин с частотой 60 КГц, затем добавляли дистиллированную воду и подвергали ультразвуковой очистке еще в течение 5 мин. Далее удаляли хлороформ на водоструйном насосе ( $30^\circ\text{C}$ , 15 мин). Мицеллярный раствор ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в воде отстаивали в течение 12 ч. В случае выпадения осадка непрореагировавшего  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  его отделяли от мицеллярного раствора ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Далее водный мицеллярный раствор ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  упаривали на ротационном испарителе при  $40^\circ\text{C}$  и давлении 20 мбар, а затем сушили при давлении 0.6 мбар в течение 2 ч.

**Методы исследования.** ЯМР-спектры получены для 10%-ных растворов сополимеров в  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре “Брукер” с рабочей частотой для  $^1\text{H} - 600.22$  и  $^{13}\text{C} - 150.94$  МГц (внутренний стан-

$M_w = 4000$ , “Aldrich”), 2-этилгексаноат олова ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , 95%, “Sigma”), додецилсульфат натрия  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ , тетрагидрат хлорида железа  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , гексагидрат хлорида железа  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  производства фирмы “Aldrich” использовали без дальнейшей очистки; хлороформ, метанол, метилхлорид (“ч”, “Химмед”) очищали в соответствии со стандартными методиками [29].

Диблочный сополимер ПЛ-блок-ПЭО получен по методике, представленной на схеме

дарт — тетраметилсилан) в лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова.

Гель-проникающая хроматография сополимеров выполнена на хроматографе “Waters 150” (элюент — ТГФ (1 мл/мин), колонка — PL-GEL 5u MIXC (300 × 7.5 мм)) в НИЦ “Курчатовский институт”.

Содержание железа в полимерных образцах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  измеряли на спектрометре VRA-30 фирмы “Carl Zeiss”, Jena. Для анализа использовали линии  $\text{FeK}_\alpha$ . Образцы готовили путем смешивания 4–5 мг анализируемого вещества с 1 г полистирола. Спектрометр калибровали по образцам — стандартам с известным содержанием железа.

Морфологию образцов исследовали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB OMEGA, снабженном магнитным омега-спектрометром с энергетическим фильтром, интегрированным непосредственно в оптическую систему инструмента. Напряжение ускорения электронов составляло 100 кВ, увеличение от 80 до 500 000, разрешение изображения 0.2–0.34 нм. Каплю исследуемого раствора помещали на трехмиллиметровую медную сетку, покрытую формваром, и высушивали в вакууме.

Исследование процессов формирования наночастиц магнетита в гибридных мицеллах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН проводилось методом традиционного малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на синхротроне DESY (Гамбург, Германия; накопительное кольцо PETRA III, малоугловая станция P12, снабженная 2D-детектором PILATUS-2M, (DECTRIS, Швейцария), мощность излучения  $10^{13}$  фотонов/с) на фиксированной длине волны излучения  $\lambda$ , равной 0.123 нм, в

интервале волновых векторов  $0.02 < s < 5.5 \text{ нм}^{-1}$  ( $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ,  $2\theta$  – угол рассеяния). Полученные экспериментальные данные были нормированы на интенсивность падающего пучка, после чего вычиталось рассеяние от растворителя [31].

Первичная обработка полученных экспериментальных данных МУР проводилась с помощью программы PRIMUS [32].

Для анализа распределения по размерам структурных неоднородностей в исследуемых образцах использовалась диалоговая программа GNOM [33]. В этом случае объемные функции распределения по размерам  $D_V(R)$  находили, решая интегральное уравнение вида

$$I(s) = (\Delta\rho)^2 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_V(R) m^2(R) i_0(sR) dR \quad (1)$$

в предположении сферичности рассеивающих объектов, где  $I(s)$  – интенсивность МУР,  $R$  – радиус сферы,  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  – минимальный и максимальный размеры,  $i_0(x) = \{[\sin(x) - x\cos(x)]/x^3\}^2$  и  $m(R) = (4\pi/3)R^3$  – соответственно форм-фактор сферы и ее объем. При вычислении  $D_V(R)$  значение  $R_{\min}$  принималось равным нулю, а величина  $R_{\max}$  выбиралась индивидуально в каждом конкретном случае с целью получения наименьшего расхождения с экспериментальной кривой.

Магнитные измерения образцов проводили с помощью установки для измерения физических свойств “Quantum Design” Physical Property Measurement System (PPMS), оборудованной вибромагнетометрической вставкой (VSM). Образец в виде порошка предварительно взвешивали, засыпали в полипропиленовую кювету и помещали в латунный держатель на расстоянии 35 мм от конца держателя.

Измерение размеров гибридных мицелл ПЛ-блок-ПЭО/ДСН проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью прибора Nano-ZS (Malvern Instruments, Великобритания) с He–Ne-лазером мощностью 4 мВт и длиной волны падающего света 633 нм. Все измерения проводились при 25°C в буфере – вода и изотонический раствор хлористого натрия (0.9% NaCl) с рН 7.4, объем ячейки 1 мл, угол 173°. Для обработки данных применялось программное обеспечение (DTS ver. 4.2), поставляемое с прибором. Полученные результаты измерений имеют точность 3%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Влияние условий реакции на состав образцов ПЛ-блок-ПЭО/ДСН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.* Как известно, оксиды железа имеют свойства, обуславливающие положительный заряд их поверхности в растворе вплоть до нейтральной области рН, вследствие

Состав образцов ПЛ-блок-ПЭО-1/ДСН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных при разных концентрациях блок-сополимера в растворе (температура реакции 20°C,  $C_{\text{ДСН}} = 0.001$  моль/л)

Образцы	$C_{\text{ПЛ-б-ПЭО}}$ , г/л	$C_{\text{Fe}}$ в полимере, мас. %
ПЛ-б-ПЭО/ДСН-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -1	2	9.8
ПЛ-б-ПЭО/ДСН-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -2	3	13.4
ПЛ-б-ПЭО/ДСН-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -3	4	18.1
ПЛ-б-ПЭО/ДСН-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -4	5	19.4
ПЛ-б-ПЭО/ДСН-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -5	6	19.1
ПЛ-б-ПЭО/ДСН-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -6	7	18.5

адсорбции ионов H<sup>+</sup> [34]. В гибридных мицеллах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН наночастицы магнетита с положительным зарядом благодаря электростатическому притяжению взаимодействуют с анионами ROSO<sub>3</sub><sup>-</sup> додецилсульфата натрия. Таким образом, благодаря адсорбции наночастиц магнетита на поверхности ПАВ предотвращается их агрегация. В процессе ультразвукового диспергирования получены мицеллярные растворы ПЛ-блок-ПЭО/ДСН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, цвет которых изменялся от светло- до темно-коричневого. После удаления воды образцы ПЛ-блок-ПЭО/ДСН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были охарактеризованы методом элементного анализа.

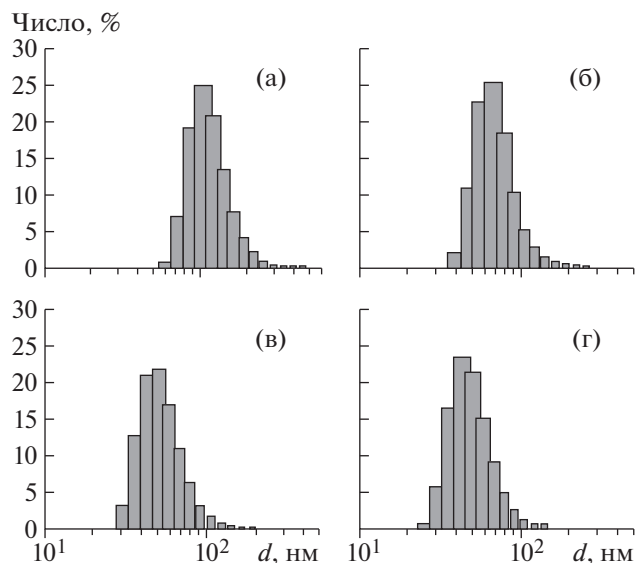
Исследовано влияние условий реакции, в частности концентрации блок-сополимера в водном мицеллярном растворе, на содержание железа в гибридных мицеллах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН при комнатной температуре.

Зависимость содержания железа в образцах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН от концентрации блок-сополимера в воде представлена в таблице. Увеличение концентрации блок-сополимера приводит к уменьшению содержания металла в образцах вследствие уменьшения доли ДСН в мицеллах, возникающих при концентрировании блок-сополимера в растворе. Наибольшее содержание железа наблюдалось в образце ПЛ-блок-ПЭО/ДСН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 4 при концентрации блок-сополимера в растворе 5 г/л.

### *Исследование диаметра гибридных мицелл ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*

*методом ДРС.* На рис. 1 представлены средние распределения по размерам для четырех образцов ПЛ-блок-ПЭО/ДСН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с различной концентрацией блок-сополимера в растворе, полученные методом ДРС в буфере.

Отметим, что для ПЛ-блок-ПЭО/ДСН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с концентрацией 1 г/л присутствует незначительное количество как небольших мицеллярных ас-

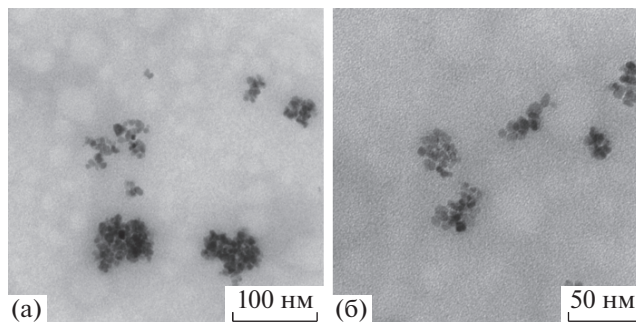


**Рис. 1.** Гистограммы распределения по размерам мицеллярных ассоциатов ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в воде при концентрации: а – 1, б – 2, в – 3, г – 4 г/л ( $C_{\text{ДСН}} = 0.001$  моль/л,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

социатов в интервале 50–60 нм, так и крупных – в интервале 300–400 нм (рис. 1а). С увеличением концентрации блок-сополимера до 4 г/л размер небольших мицеллярных ассоциатов ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  уменьшается до 24 нм и особенно резко для мицеллярных ассоциатов большого размера – до 150 нм (рис. 1г). Также с увеличением концентрации блок-сополимера происходит количественный рост фракций мицеллярных ассоциатов небольших размеров. Для образца ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с концентрацией 4 г/л они имеют размеры от 40 до 60 нм (рис. 1г). Можно предположить, что описанные изменения в составе мицеллярных ассоциатов ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с ростом концентрации блок-сополимера происходят вследствие увеличения числа макромолекул. Последние образуют мицеллы блок-сополимера, которые являются первым уровнем структуризации макромолекул, а мицеллярные ассоциаты – вторым уровнем структуризации. Отметим, что время образования мицелл и мицеллярных ассоциатов ограничено временем упаривания хлороформа и одинаково для всех четырех образцов.

*Исследование морфологии гибридных мицелл ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1 методом электронной микроскопии.* На электронной микрофотографии образца ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1 (рис. 2) можно видеть гибридные мицеллы размером от 6 до 14 нм, а также ассоциаты мицелл.

Наличие мицеллярных ассоциатов также подтверждается исследованиями, проведенными методом ДРС. Гибридные мицеллы имеют различ-

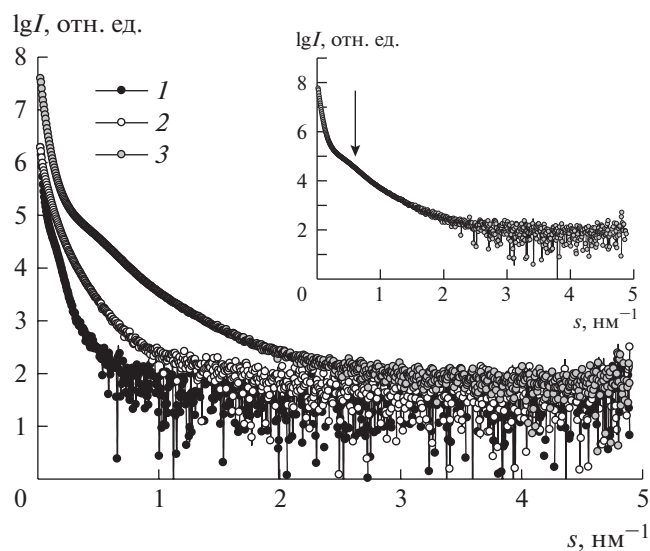


**Рис. 2.** Электронная микрофотография образца ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1, разрешение 100 (а), 50 нм (б).

ную степень окрашивания в зависимости от количества входящих в них наночастиц магнетита размером от 0.5 до 10 нм.

*Исследование процессов формирования наночастиц магнетита в гибридных мицеллах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН с помощью МУРР.* Кривые МУР исходного ПЛ-блок-ПЭО, гибридных мицелл ПЛ-блок-ПЭО/ДСН и ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1 представлены на рис. 3.

Кривые МУРР всех измеренных образцов характерны для веществ с высокой степенью полидисперсности, о чем свидетельствует резкое увеличение интенсивности МУР в самых малых углах, в интервале волновых векторов  $0.02 < s < 0.5 \text{ нм}^{-1}$ . Наличие слабовыраженного максимума на кривой МУРР от исходного ПЛ-блок-ПЭО



**Рис. 3.** Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния: 1 – исходный ПЛ-блок-ПЭО, 2 – ПЛ-блок-ПЭО/ДСН, 3 – ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1. На вставке – разностная кривая рассеяния, соответствующая рассеянию наночастицами магнетита. Стрелкой указан максимум на кривой МУРР.

в области  $0.1 < s < 0.4 \text{ нм}^{-1}$  является отражением образования некоторого количества упорядоченных участков с характеристическим размером  $d = 2\pi/s$  порядка 35–40 нм. При образовании гибридных мицелл ПЛ-блок-ПЭО/ДСН этот максимум смещается и практически исчезает, а формирование наночастиц магнетита в гибридных мицеллах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН приводит к появлению максимума в области  $0.3 < s < 1.0 \text{ нм}^{-1}$ , т.е. появляются участки с упорядоченной структурой с характеристическим размером 13–14 нм.

С помощью интегрального уравнения (1) и интерактивной программы GNOM рассчитаны распределения по размерам рассеивающих неоднородностей во всех исследуемых образцах (рис. 4).

Для вычисления объемных функций распределения по размерам  $D_V(R)$  наночастиц магнетита, сформированных в гибридных мицеллах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1, использовалась разностная кривая рассеяния, показанная на вставке рис. 3. Эта кривая была получена вычитанием рассеяния от гибридных мицелл ПЛ-блок-ПЭО/ДСН из рассеяния образцом ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1, содержащим наночастицы магнетита. Таким образом было получено рассеяние только от наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Как видно из вставки рис. 3, на разностной кривой рассеяния, т.е. кривой рассеяния от наночастиц магнетита, присутствует максимум с характеристическим размером 13–14 нм. Это свидетельствует о том, что наночастицы магнетита контрастируют упорядоченную структуру, которая образовалась в гибридных мицеллах при формировании наночастиц. Скорее всего эта упорядоченная структура существует и в самих гибридных мицеллах, но интенсивность их малоуглового рассеяния и количество упорядоченных областей в них невелико, поэтому соответствующий максимум практически не виден. Магнетит имеет значительно более высокую электронную плотность по сравнению с полимерной матрицей и, располагаясь в ее упорядоченных областях, резко повышает контраст этих областей и соответственно интенсивность МУР.

Объемные функции распределений по размерам  $D_V(R)$  для всех образцов имеют сложный мультимодальный характер (рис. 4). Обращает на себя внимание тот факт, что первый максимум на всех кривых распределения по размерам соответствует одному и тому же среднему размеру 6–7 нм ( $R = 3.0\text{--}3.5 \text{ нм}$ ). На кривых  $D_V(R)$  этот максимум отмечен пунктирной линией. Следовательно, структурные особенности как исходного ПЛ-блок-ПЭО, так и гибридных мицелл на его основе свойственны областям, в которых формируются наночастицы магнетита, и это сказывается на ограничении их размера и их стабилизации.

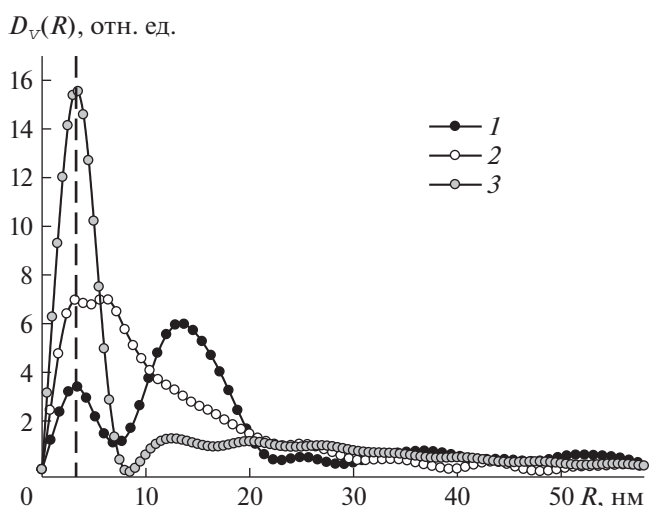


Рис. 4. Распределение по размерам рассеивающих неоднородностей: 1 – исходный ПЛ-блок-ПЭО, 2 – гибридные мицеллы ПЛ-блок-ПЭО/ДСН, 3 – ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -1. Пунктиром обозначено положение первого максимума на кривых распределения по размерам  $D_V(R)$ .

Основной фракцией наночастиц магнетита являются наночастицы с размерами порядка 6 нм, однако в образце сформировались и более крупные кластеры со средними размерами 60–70 нм и выше.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными электронной микроскопии.

*Магнитные свойства образцов ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .* Значения удельной намагниченности образцов ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с различным содержанием железа представлены на рис. 5. Как видно на рисунке, с увеличением содержания Fe в образцах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН-

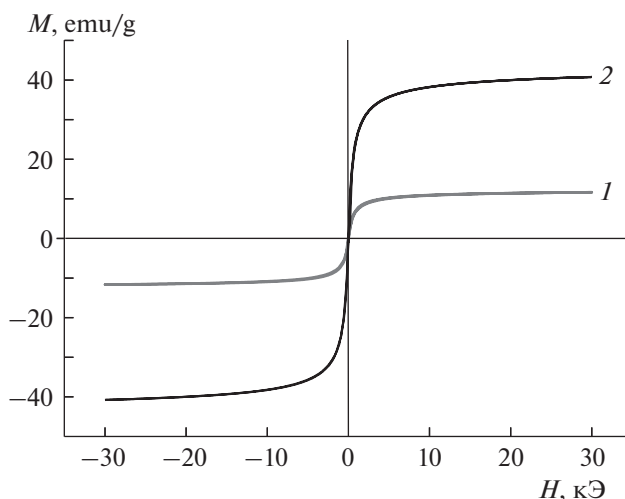


Рис. 5. Кривые намагничивания образцов ПЛ-блок-ПЭО/ДСН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в зависимости от содержания железа: 1 образец –  $C_{\text{Fe}} = 9.8\%$ ; 2 образец –  $C_{\text{Fe}} = 34.2\%$ .

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> происходит возрастание значений удельной намагниченности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении наночастиц магнетита в гибридные мицеллы ПЛ-блок-ПЭО/ДСН в результате ультразвуковой обработки при комнатной температуре установлено, что увеличение концентрации блок-сополимера в реакционном растворе приводит к уменьшению содержания железа в образцах блок-сополимеров. Исследования, проведенные методами ДРС, ПЭМ и МУРР, показали, что в гибридных мицеллах ПЛ-блок-ПЭО/ДСН формируются наночастицы магнетита размером от 0.5 до 10 нм. Также образуются мицеллярные ассоциаты ПЛ-блок-ПЭО/ДСН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с преимущественным размером от 50 до 80 нм. Структурные особенности как исходного ПЛ-блок-ПЭО, так и гибридных мицелл на его основе проявляются в областях, в которых формируются наночастицы магнетита, в результате ограничивается их размер и наблюдается их стабилизация. С увеличением содержания железа в образцах нанокмполитов ПС-блок-ПЭО/ДСН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значение величин удельной намагниченности возрастает.

Полученные данные являются новым этапом в разработке биodeградируемых наноматериалов с магнитными свойствами для последующего их применения в биологии и медицине.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части получения нанокмполитов на основе блок-сополимеров с магнетитом и Российского научного фонда (проект № 16-03-003750) в части исследования структурных свойств полученных наносистем методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klingelhöfer S., Heitz W., Greiner A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 5. P. 1011.
2. *Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Timofeeva G.I. et al.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 19. P. 6195.
3. *Loginova T.P., Kabachii Y.A., Sidorov S.N. et al.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 12. P. 2369.
4. *Gohy J.-F.* // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 190. № 65. P. 136.
5. *Sharma R., Lee J.S., Bettencourt R.C. et al.* // Biomacromolecules. 2008. V. 9. № 10. P. 3294.
6. *Que'mener D., Bonniol G., Phan T. et al.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 14. P. 5060.
7. *Zhulina E.B., Borisov O.V.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 11. P. 4429.
8. *Wu D., Spulber M., Itel F. et al.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 10. P. 5060.
9. *Zou H., Yuan W.* // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. № 2. P. 260.
10. *Rutnakornpituk M., Meerod S., Boontha B., Wichai U.* // Polymer. 2009. V. 50. № 12. P. 3508.
11. *Pothayee N., Pothayee N., Jain N. et al.* // Chem. Mater. 2012. V. 24. № 11. P. 2056.
12. *Khoe S., Hemati K.* // Polymer. 2013. V. 54. № 21. P. 5574.
13. *Vishwasrao H.M., Master A.M., Seo Y.G. et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 9. P. 3024.
14. *Ren J., Hong H., Ren T., Teng X.* // Polymers. 2006. V. 66. № 6. P. 944.
15. *Andhariya N., Chudasama B., Mehta R.V., Upadhyay R.V.* // J. Nanoparticle Res. 2011. V. 13. № 4. P. 1677.
16. *Pereira E.D., Souza F.G., Pinto J.C. et al.* // Macromolecular Symposia. 2014. V. 343. № 1. P. 8.
17. *Kwok K.C., Pui S.C., Shujuan F. et al.* // Biomaterials. 2015. V. 44. № 2. P. 155.
18. *Frounchi M., Shamshiri S.* // J. Biomedical Mater. Res. A. 2015. V. 103. № 10. P. 1893.
19. *Icart L.P., dos Santos E.R., Pereira E.D. et al.* // Polymer Lett. 2016. V. 10. № 3. P. 188.
20. *Lee J.H., Kopecek J., Andrade J.D.* // J. Biomed Mater. Res. 1989. V. 23. № 3. P. 351.
21. *Calvo P., Gouritin B., Chacun H. et al.* // Pharm Res. 2001. V. 18. № 7. P. 1157.
22. *Ai H., Flask C., Weinberg B. et al.* // J. Adv. Mater. 2005. V. 17. № 16. P. 1949.
23. *Chen Shu, Li Ying, Guo Chen et al.* // Langmuir. 2007. V. 23. № 25. P. 12669.
24. *Rutnakornpituk M., Meerod S., Boontha B., Wichai U.* // Polymer. 2009. V. 50. № 15. P. 3508.
25. *Hawkins M.L., Grunlan M.A.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 31. P. 19540.
26. *Hajduova J., Uchman M., Safarik I. et al.* // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. V. 483. № 1. P. 7.
27. *Логинава Т.П., Лыхина О.В., Юданова Е.А. и др.* // Высокомоляр. соединения. Сер. А. 2010. Т. 52. № 8. С. 1.
28. *Логинава Т.П., Штыкова Э.В., Тимофеева Г. И. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 86.
29. *Armarego W.L.E., Perrin D.D.* Purification of Laboratory Chemicals. Butterworth-Heinemann, 1998. P. 29.
30. *Nedkov I., Merodiiska T., Slavov L. et al.* // J. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. 358.
31. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
32. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.
33. *Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
34. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 463 с.