

УДК 541.64:544.77:532.77:620.186

## ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЩЕТКИ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И СЕЛЕНА В ВОДНЫХ НАНОДИСПЕРСИЯХ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2023 г. С. В. Валуева<sup>а</sup>, \*, М. Э. Вылегжанина<sup>а</sup>, Л. Н. Боровикова<sup>а</sup>,  
И. В. Иванов<sup>а</sup>, А. В. Якиманский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, 199004 Россия

\*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Амфифильные молекулярные щетки, или графт-сополимеры (графт-СП), с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты при высокой степени полимеризации  $m$  боковых цепей и плотности их прививки могут быть использованы в качестве наноконтейнеров при адресной доставке лекарственных препаратов/агентов. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали наночастицы серебра ( $Ag^0$ ) или наночастицы селена ( $Se^0$ ) в нуль-валентной форме, обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств. Методами УФ-видимой спектроскопии, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии было проведено сравнительное исследование водных дисперсий наночастиц  $Ag^0$  и  $Se^0$ , стабилизированных амфифильными молекулярными щетками варьируемой топологии. Показана возможность регулирования структурно-морфологических и спектральных параметров наноструктур  $Ag^0$ /графт-СП и  $Se^0$ /графт-СП путем изменения степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-сополимера.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, морфология, структура, наночастицы серебра и селена, УФ-видимая спектроскопия, топология, графт-сополимеры, амфифильные молекулярные щетки.

DOI: 10.31857/S1028096023080149, EDN: SHDQGV

### ВВЕДЕНИЕ

Амфифильные молекулярные щетки (графт-сополимеры) эффективно используют в нанобиотехнологических разработках для создания на их основе наноконтейнеров в целях солюбилизации гидрофобных лекарственных препаратов или агентов и их адресной доставки [1–5]. В настоящей работе в качестве загружаемых агентов использовали гидрофобные наночастицы биогенного элемента селена в нуль-валентной форме ( $Se^0$ ), обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств [5–9], и наночастицы серебра в нуль-валентной форме ( $Ag^0$ ) с ярко выраженной антимикробной активностью, причем степень антибактериального эффекта в значительной мере определяется размерами и морфологией наночастиц [10–12]. Несомненный интерес для использования в качестве наноконтейне-

ров представляют графт-сополимеры (графт-СП) с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК). По сравнению с карбоцепными молекулярными щетками для графт-СП характерна более редкая регулярная прививка боковых цепей, обусловленная большой длиной мономерного звена полиимида, типичной для полимеров поликонденсационной природы. Эти сополимеры при высокой 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 [4, 5].

Целью настоящей работы было сравнительное исследование методами УФ-видимой спектроскопии, атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии структур-

но-морфологических и спектральных параметров наночастиц серебра ( $\text{Ag}^0$ ) и селена ( $\text{Se}^0$ ), стабилизированных в воде графт-СП различной топологии.

В работе были использованы образцы графт-СП с одинаковыми параметрами основной полиимидной цепи и максимальной плотностью прививки  $Z$  боковых цепей ПМАК ( $Z = 100$  мол. %), но с варьируемой степенью полимеризации  $m$  боковых цепей. Синтез графт-СП с полиимидной основной цепью и боковыми цепями ПМАК проводили методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization) в разработанных ранее условиях [3–5]. Молекулярно-массовые характеристики графт-СП определяли для щеток-прекурсоров с боковыми цепями поли(*трет*-бутилметакрилата). Согласно данным гель-проникающей хроматографии, основная полиимидная цепь имела молекулярную массу  $M_n = 31\,200$ , индекс полидисперсности составил  $D = 2.4$ , средняя степень полимеризации основной цепи  $n = 49$ . Образцы графт-СП отличались средней степенью полимеризации боковых цепей полиметакриловой кислоты  $m = 60$  ( $M_n = 8600$ ,  $D = 1.3$ ) и  $m = 270$  ( $M_n = 39\,500$ ,  $D = 1.3$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

**Синтез молекулярных щеток с полиимидной основной цепью и боковыми цепями ПМАК.** Синтез графт-СП осуществляли способом “прививка от” на полиимидном мультицентровом макроинициаторе методом ATRP в несколько стадий через промежуточное образование регулярно привитого форполимера с боковыми цепями поли(*трет*-бутилметакрилата) (ПТБМА) [4]. На последней стадии в результате полимераналогичной реакции кислотного гидролиза звеньев ТБМА боковых цепей получали графт-СП с гидрофильными звеньями ПМАК в боковых цепях. С целью получения образцов графт-СП с одинаковыми параметрами полиимидной основной цепи и максимальной плотностью прививки боковых цепей для синтеза молекулярных щеток была использована одна партия полиимидного инициатора с иницирующими ATRP 2-бромизобутиратными группами в каждом повторяющемся звене (по данным  $^1\text{H}$  ЯМР). Для расчета степени полимеризации  $m$  и плотности прививки  $Z$  боковых цепей ПТБМА определяли конверсию мономера методом газовой хроматографии [13], а боковые цепи выделяли из образцов щеток-прекурсоров путем

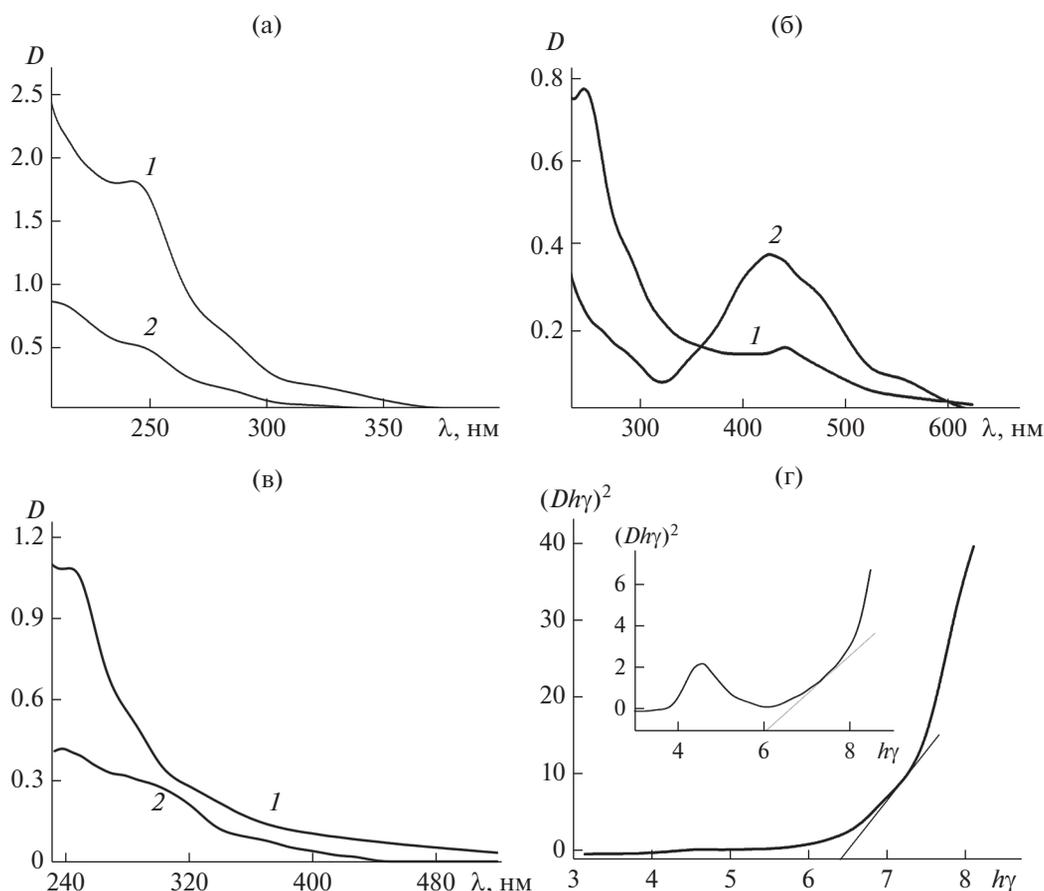
селективного щелочного гидролиза основной цепи [4]. На основе данных конверсии мономера и степеней полимеризации выделенных боковых цепей, определенных методом гель-проникающей хроматографии, рассчитывали плотность прививки боковых цепей. Все синтезированные образцы характеризовались 100%-ной плотностью.

**Синтез наночастиц нуль-валентного серебра.** Наночастицы нуль-валентного серебра получали в результате окислительно-восстановительной реакции нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) с боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) в присутствии графт-СП по методике [10]. В колбу заливали водный раствора графт-СП и раствор нитрата серебра. Колбу помещали в ледяную баню на 30–40 мин. Далее при механическом перемешивании в полученную смесь добавляли восстановитель  $\text{NaBH}_4$  в избытке 1 : 24. Раствор выдерживали в ледяной бане в течение 1 ч, а затем еще сутки в холодильнике. Синтез проводили из расчета  $C_{\text{Ag}} = 0.005$  мас. % и  $C_{\text{графт-СП}} = 0.1$  мас. % (отношение  $\nu$  концентраций серебра и графт-СП в дисперсии  $\text{Ag}^0/\text{графт-СП}$  составляло  $\nu = C_{\text{Ag}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$ ). Введение в реакционную среду графт-СП позволило получить стабильные растворы желтовато-коричневатого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства не менее двух месяцев. Величина pH сербросодержащих дисперсий составляла 7.4–7.6.

**Синтез наночастиц нуль-валентного селена.** Наночастицы нуль-валентного селена получали в результате реакции восстановления селенистой кислоты  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  аскорбиновой кислотой  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в водной среде в присутствии графт-СП по методике [10]. В реакционную колбу помещали водный раствор графт-СП и раствор селенистой кислоты. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин, затем добавляли раствор аскорбиновой кислоты в соотношении 1 : 2. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Массовое соотношение  $\nu$  компонентов  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  составляло  $\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$ . После завершения реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. Введение в реакционную среду графт-СП позволило получить стабильные растворы красновато-оранжевого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение двух–трех месяцев, pH селен-содержащих растворов составлял 3.4–3.6.

### Методы исследования

**Регистрация спектров поглощения.** Измерения оптической плотности  $D$  водных растворов графт-



**Рис. 1.** УФ-видимые спектры пленок при  $m = 60$  (1) и 270 (2): а – свободных графт-СП; б – нанодисперсий  $\text{Ag}^0$ /графт-СП; в – нанодисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП; г – зависимость  $(Dh\gamma)^2 = f(h\gamma)$  для нанодисперсий  $\text{Ag}^0$ /графт-СП с  $m = 60$  и графт-СП с  $m = 270$  (вставка).

СП и соответствующих серебро- и селенсодержащих дисперсий проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1900i в диапазоне длин волн 200–900 нм с фотометрическим слоем толщиной 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

**Изучение морфологии графт-СП, серебро- и селенсодержащих дисперсий методом АСМ.** Морфологические исследования графт-СП и соответствующих нанодисперсий  $\text{Ag}^0$ /графт-СП и  $\text{Se}^0$ /графт-СП проводили в атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь). Растворы наносили на поверхность свежего скола слюды. Измерения выполняли в воздушной атмосфере в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов FMG01 с коэффициентом жесткости  $k = 3.0$  Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer, в том числе рассчитывали среднеарифметическое отклонение про-

филя  $R_a$  и среднее квадратичное отклонение профиля  $R_q$  для отображаемого участка поверхности.

**Изучение структуры наночастиц серебра и селена в серебро- и селенсодержащих дисперсиях методом ПЭМ.** Исследования серебро- и селенсодержащих дисперсий методом ПЭМ проводили в электронном микроскопе BS-500 (Tesla) при ускоряющем напряжении  $U = 60$  кВ в диапазоне увеличений 9000–30000. Перед исследованием дисперсии наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой, и сушили на воздухе.

**Измерения рН.** Для измерения рН среды использовали милливольтметр И-160 МИ (НПО “Измерительная техника”).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены оптические спектры поглощения свободных графт-СП в УФ- и видимой областях при варьировании степени полимеризации  $m$  боковых цепей полиметакриловой кисло-

ты. В спектрах четко прослеживается зависимость оптической плотности  $D$  от параметра  $m$ : при переходе от образца с  $m = 60$  к образцу с  $m = 270$  оптическая плотность падает во всем исследованном диапазоне длин волн. Кроме того, для обоих свободных (не загруженных наночастицами) графт-СП наблюдается небольшой пик поглощения при  $\lambda = 245$  нм, а также “плечо” при  $\lambda = 275$ – $295$  нм.

На рис. 1б, в случае серебро- и селенсодержащих нанодисперсий пик поглощения при  $\lambda = 250$  нм, характерный для свободного графт-СП, сохраняется, а “плечо” при  $\lambda = 270$ – $330$  нм выражено слабее, чем в случае свободного графт-СП. Кроме того, наблюдаются максимумы полос поглощения, характерные, соответственно, для коллоидного серебра и селена. Максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса для серебросодержащих дисперсий  $\text{Ag}^0/\text{графт-СП}$  в случае стабилизации наночастиц серебра графт-СП с  $m = 60$  наблюдается при  $\lambda = 440$  нм, а для графт-СП с  $m = 270$  – при  $\lambda = 430$  нм (рис. 1б, кривые 1 и 2 соответственно), т.е. имеет место “синее” смещение при увеличении параметра  $m$ . Ввиду того, что в отсутствие стабилизатора наночастиц серебра при данном методе синтеза поверхностный плазмонный резонанс наблюдается при  $\lambda = 400$  нм [14], сдвиг максимума полосы поглощения на 30–40 нм свидетельствует о взаимодействии наночастиц серебра с графт-СП и об образовании в водном растворе наночастиц серебра в нуль-валентном состоянии [11, 12, 15]. Кроме того, спектральные данные иллюстрируют возрастание оптической плотности  $D$  в точке максимума при увеличении степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК. Это указывает на более “эффективный захват” (более эффективную стабилизацию) наночастиц серебра графт-СП с большей длиной боковой цепи ПМАК.

В случае наночастиц селена без стабилизатора [16] при  $\lambda = 265$  нм наблюдается небольшой характерный пик. При стабилизации наночастиц селена графт-СП с  $m = 60$  в спектре поглощения присутствует площадка в области  $\lambda = 270$ – $300$  нм (рис. 1в, кривая 1), а в случае графт-СП с  $m = 270$  площадка наблюдается в более широком диапазоне длин волн:  $\lambda = 270$ – $330$  нм (рис. 1в, кривая 2). Это подтверждает эффект стабилизации наночастиц  $\text{Se}^0$  амфифильными молекулярными щетками. Кроме того, прослеживается зависимость оптической плотности  $D$  от параметра  $m$ : при переходе от образца с  $m = 60$  (рис. 1в, кривая 1) к образцу с  $m = 270$  (кривая 2) оптическая плотность падает во всем исследованном диапазоне длин волн. В целом, зависимость оптической плотности се-

ленисодержащих дисперсий  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  от параметра  $m$  аналогична зависимости для свободных полимерных щеток (рис. 1а). Таким образом, в случае наносистем  $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$  имеет место суперпозиция вкладов графт-СП и наночастиц селена в оптическую плотность.

На основании полученных спектрофотометрических данных для серебросодержащих дисперсий  $\text{Ag}^0/\text{графт-СП}$  была рассчитана ширина запрещенной зоны  $E_g$  – минимальной энергии, необходимой для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости металлов [17–21]. Этот параметр во многом определяет размерные, электрические и оптические характеристики наночастиц, а значит и свойства материалов [17–21]. Расчет  $E_g$  был проведен вблизи края полосы поглощения по уравнению  $Dh\nu = (h\nu - E_g)^n$ , где  $D$  – оптическая плотность,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота фотонов, параметр  $n$  связан с электронными переходами различных типов и может быть равным 1/2, 2, 3/2 или 3 [17]. Поскольку в работе параметр  $n$  был принят равным 1/2, ширина запрещенной зоны наночастиц  $\text{Ag}^0$  была рассчитана по их спектру оптического поглощения путем построения кривой зависимости  $(Dh\nu)^2$  от  $h\nu$  и экстраполяции линейной части кривой до нулевого поглощения ( $D = 0$ ).

На рис. 1г представлена зависимость  $(Dh\nu)^2 = f(h\nu)$  для серебросодержащих нанодисперсий на основе графт-СП с  $m = 60$  и 270 (вставка). Из этого рисунка видно, что  $E_g = 6.5$  ( $m = 60$ ) и 6.1 эВ ( $m = 270$ ). Таким образом, наблюдается “синее” смещение при увеличении степени полимеризации  $m$  боковых цепей ПМАК амфифильных молекулярных щеток. Это может отразиться и на изменении размеров наноструктур/наночастиц в серебросодержащих дисперсиях [21] и, как следствие, на эффективности стабилизации наночастиц серебра полимером.

На рис. 2–4 представлены 3D АСМ-изображения поверхности пленок, полученных из водных растворов свободных графт-СП при варьировании параметра  $m$  (рис. 2), и соответствующих серебро- и селенсодержащих дисперсий (рис. 3, 4) при массовом соотношении  $\nu$  концентраций серебра (селена) и графт-СП, равном  $\nu = C_{\text{Ag}}/C_{\text{графт-СП}} = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$ . Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленки при переходе от свободного графт-СП к графт-СП, загруженному наночастицами серебра или селена.

В случае свободного графт-СП при  $m = 60$  наблюдаются кольцевые ассоциаты размером  $\sim 200$ –

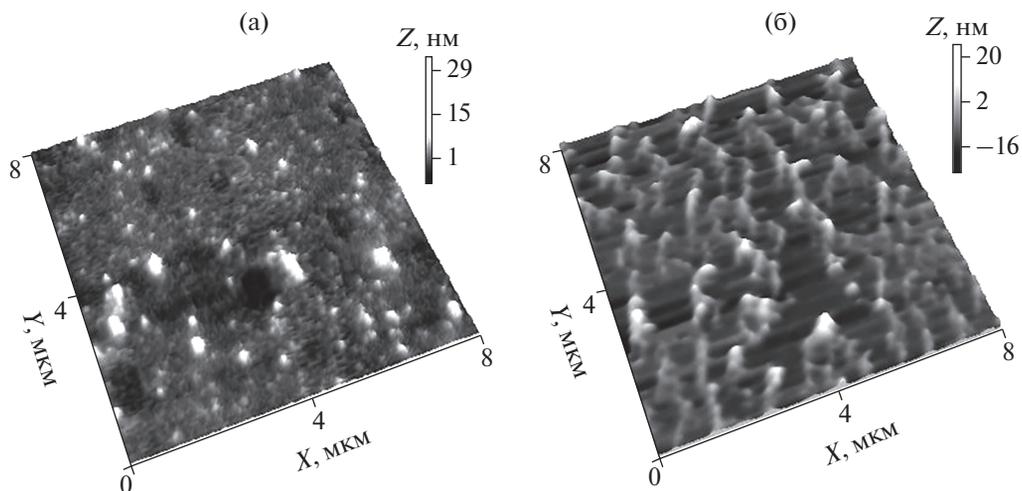


Рис. 2. 3D АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов свободных графт-СП,  $m$ : 60 (а); 270 (б).

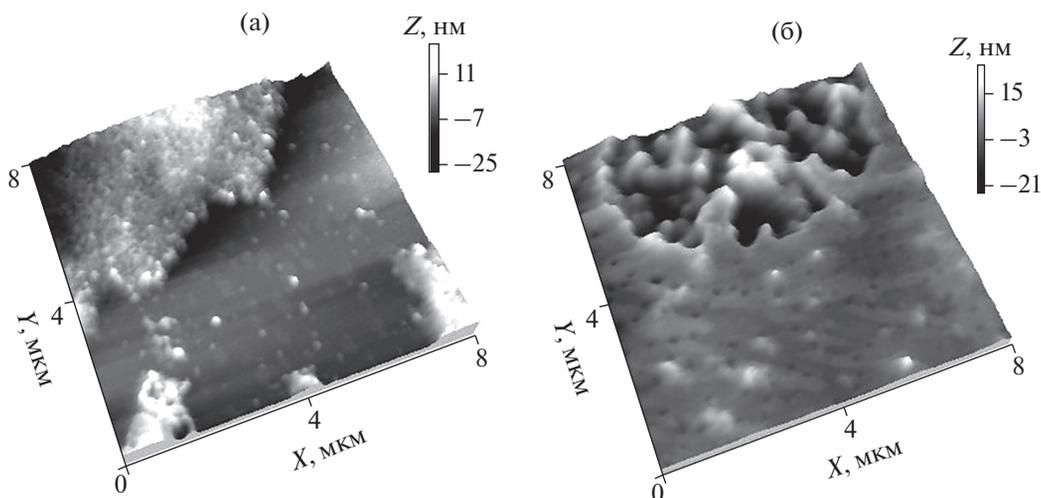


Рис. 3. 3D АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из серебросодержащих нанодисперсий на основе графт-СП,  $m$ : 60 (а); 270 (б).

400 нм, имеющие толщину до 100 нм, и отдельные плотные сферические структуры глобулярного типа, средний диаметр которых составляет  $D_{АСМ} = 50$  нм (рис. 2а, табл. 1). Полученная пленка имеет очень плотную, практически однородную текстуру. В случае графт-СП с длиной боковых цепей  $m = 270$  четко визуализируются протяженные ассоциаты (микронных размеров) сложной морфологии: внутри ассоциатов наблюдаются “зерна” диаметром  $\sim 150$  нм, связанные между собой “перетяжками” (рис. 2б, табл. 1). “Перетяжки” представляют собой “жгутики” из нескольких распрямленных и переплетенных макромолекул графт-СП. Пленка имеет сетчатую текстуру. Значения среднеарифметического и среднеквадра-

тичного отклонений профиля для данного участка поверхности составляют:  $R_a = 1.5$  и  $R_q = 2.5$  нм (для графт-СП при  $m = 60$ ) и  $R_a = 3.5$  и  $R_q = 4.7$  нм

Таблица 1. Размеры сферических наноструктур  $D_{АСМ}$  (нм), определенные методом АСМ для пленок, полученных из водных растворов графт-СП и соответствующих серебро- и селенсодержащих дисперсий при варьировании параметра  $m$

Пленка	$m = 60$	$m = 270$
Графт-СП	50	150
Ag <sup>0</sup> /графт-СП	50–150	50–100
Se <sup>0</sup> /графт-СП	100–250	100–150

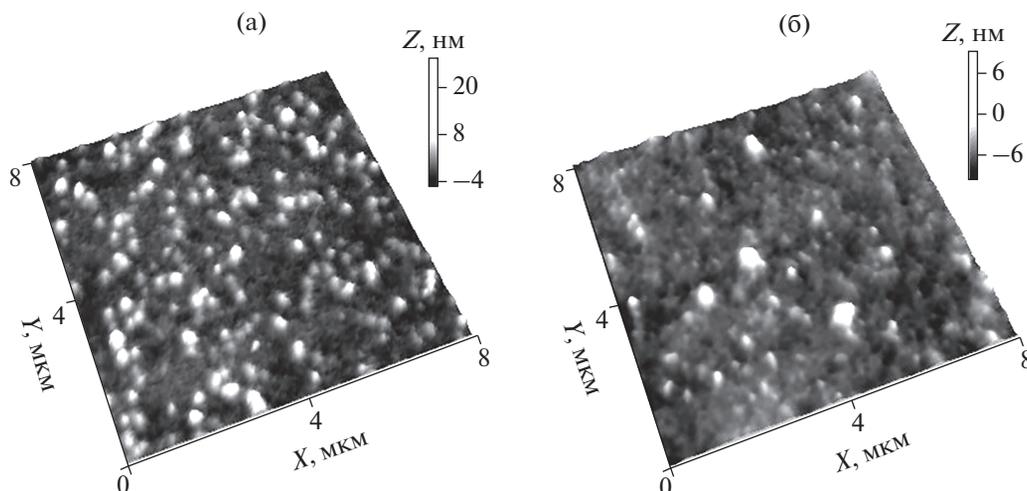


Рис. 4. 3D АСМ-изображения поверхности тонких пленок, полученных из селенсодержащих нанодисперсий на основе графт-СП,  $m$ : 60 (а); 270 (б).

(для графт-СП при  $m = 270$ ), т.е. с увеличением длины боковых цепей свободных графт-СП значения  $R_a$  и  $R_q$  возрастают.

На поверхности пленки, отлитой из серебросодержащей дисперсии ( $m = 60$ ), видны как массивные агрегаты, состоящие из сферических наноструктур размером до 200 нм, так и дискретные сферические наноструктуры диаметром 50–150 нм (рис. 3а, табл. 1). На этом участке поверхности  $R_a = 4.5$  и  $R_q = 6.0$  нм. Для пленки, полученной из серебросодержащей дисперсии  $\text{Ag}^0$ /графт-СП ( $m = 270$ ), характерна иная морфология: в этом случае наблюдаются вытянутые ориентированные в одном направлении ламели, внутри и на поверхности которых видны сферические наноструктуры размером 50–100 нм (рис. 3б, табл. 1). Кроме того, здесь визуализируются капсулы размером ~6 мкм, заполненные сферическими структурами диаметром 300–500 нм. Похожие капсулы были обнаружены в [22]. На данном участке поверхности  $R_a = 4.5$  и  $R_q = 6.2$  нм, что практически совпадает с параметрами в случае серебросодержащей дисперсии, полученной на щетке с длиной боковых цепей  $m = 60$ . Следует отметить, что параметры отклонений профиля для графт-СП, загруженных наночастицами серебра, больше, чем для свободных графт-СП при тех же значениях параметра  $m$ .

Морфология пленок, полученных из селенсодержащих нанодисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП при  $v = 0.05$  (рис. 4), совершенно иная. Так, при  $m = 60$  наблюдаются отдельные сферические наноструктуры диаметром 100–250 нм и множественные сферические агрегаты размером ~300–600 нм

(рис. 4а, табл. 1). В случае графт-СП с  $m = 270$  (рис. 4б) видны объекты двух типов: наноструктуры сферической формы диаметром 100–150 нм (табл. 1) и отдельные агрегаты неправильной формы размером ~300–400 нм. Параметры отклонений профиля для щеток, загруженных наночастицами селена, составляют:  $R_a = 1.9$  и  $R_q = 2.7$  нм ( $m = 60$ ) и  $R_a = 0.8$  и  $R_q = 1.3$  нм ( $m = 270$ ), т.е. с увеличением длины боковых цепей свободных графт-СП значения  $R_a$  и  $R_q$  уменьшаются. Это отличается от ситуации, которая наблюдалась в случае свободных графт-СП и соответствующих серебросодержащих нанодисперсий.

На рис. 5 представлены ПЭМ-изображения дисперсий  $\text{Ag}^0$ /графт-СП, демонстрирующие влияние степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП на структурные особенности серебросодержащих нанодисперсий. Так, при увеличении параметра  $m$  возрастает вклад более крупных сферических объектов (наноструктур) диаметром  $D_{\text{ПЭМ}}$  от 35 до 60 нм, а вклад “фракции” (наночастиц) меньших размеров (до 10 нм) уменьшается. Кроме того, изменяется характер ассоциации наноструктур/наночастиц и плотность их упаковки. Можно говорить, что во втором случае (рис. 5б) экранирование наночастиц серебра макромолекулами графт-СП происходит более эффективно, чем при использовании в качестве полимерного стабилизатора щетки с длиной боковых цепей  $m = 60$  (рис. 5а).

В случае серебросодержащей дисперсии при  $m = 60$  наблюдаются дискретные сплошные сферы с достаточно узким распределением по размерам в пределах одной “фракции” ( $D_{\text{ПЭМ}} = 35\text{--}50$  нм (“фракция” I ~15%) и  $D_{\text{ПЭМ}} = 5\text{--}10$  нм (“фрак-

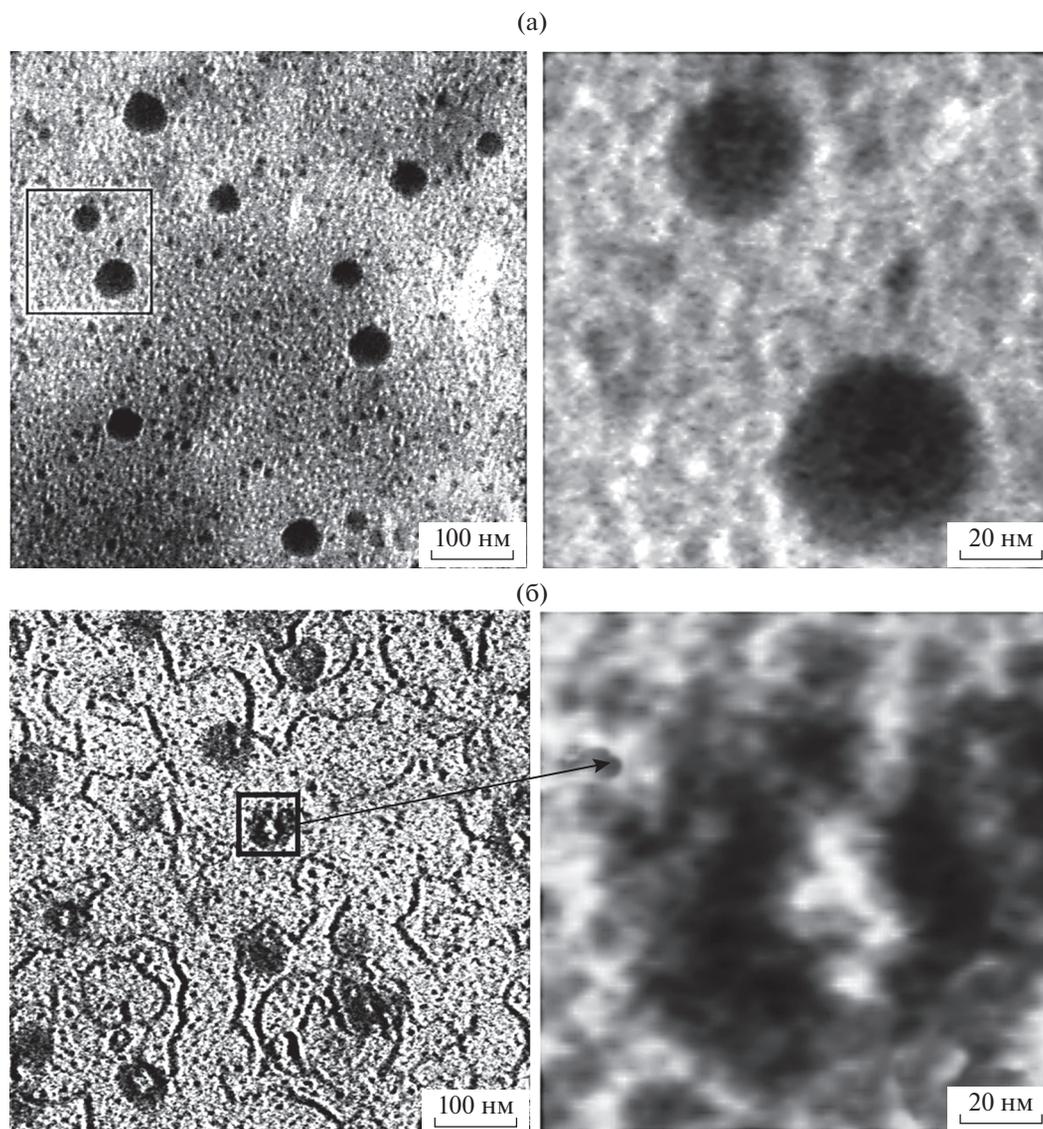


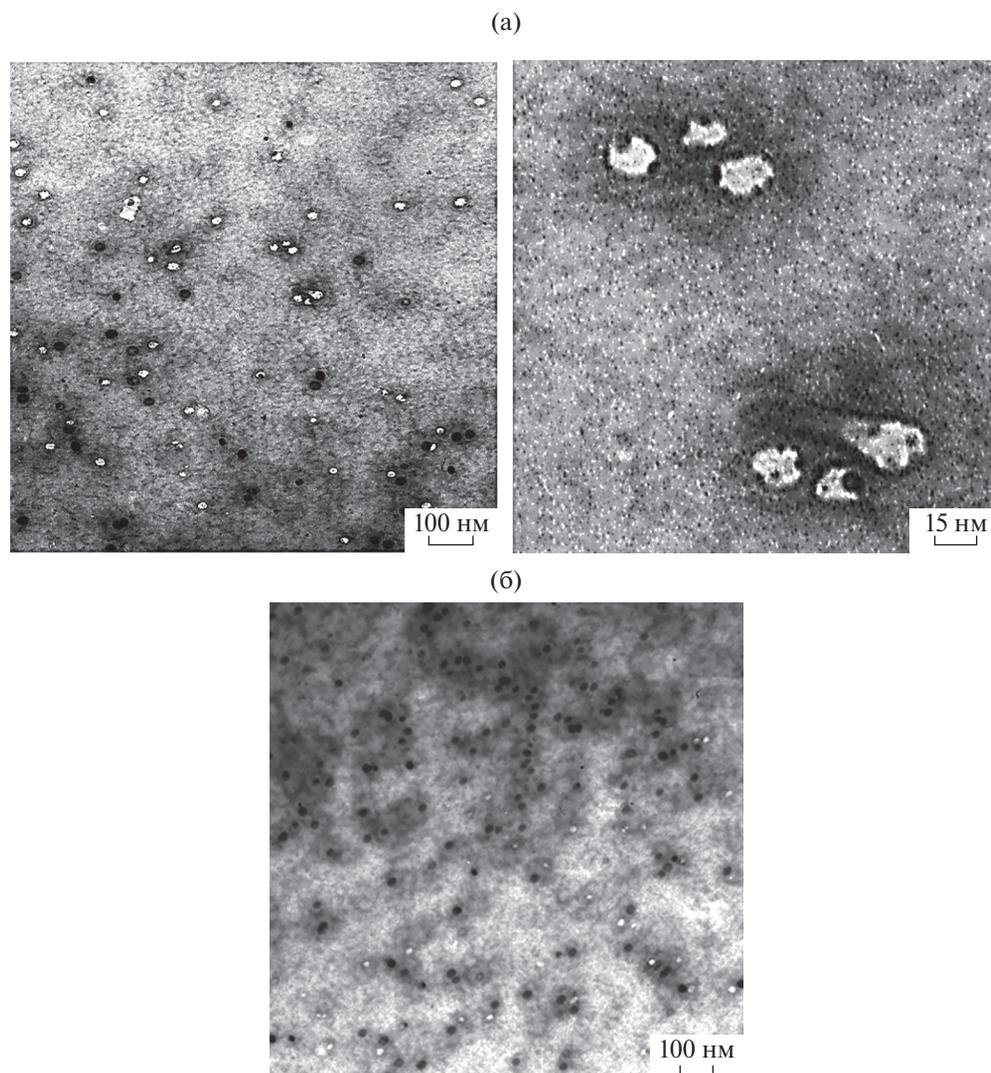
Рис. 5. ПЭМ-изображения при разном увеличении серебросодержащих нанодисперсий на основе графт-СП,  $m$ : 60 (а); 270 (б).

ция” II (~85%)) (рис. 5а). В случае длинных боковых цепей графт-СП ( $m = 270$ ) четко визуализируются плотные сферические наноструктуры диаметром 40–60 нм и частично заполненные сферы ( $D_{\text{ПЭМ}} = 40\text{--}60$  нм) с оболочкой, декорированной наночастицами серебра (рис. 5б). В этом случае наблюдается “тяжевой” характер ассоциации более крупных наноструктур (“фракция” I ~30%). Кроме того, при  $m = 270$  обнаруживается “фракция” II наночастиц размером до 10 нм (~70%).

На рис. 6 представлены ПЭМ-изображения селенсодержащих дисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП. В случае селенсодержащей наносистемы  $\text{Se}^0$ /графт-СП ( $m = 60$ ) визуализируются объекты двух типов: сплошные дискретные наночастицы/нанокла-

стеры диаметром  $D_{\text{ПЭМ}} = 12\text{--}18$  нм; полые “сферы” с максимальным размером ~30 нм, декорированные с внутренней стороны оболочки двумя–шестью мелкими наночастицами ( $D_{\text{ПЭМ}} = 3\text{--}6$  нм) (рис. 6а). В случае селенсодержащей наносистемы  $\text{Se}^0$ /графт-СП ( $m = 270$ ) наблюдаются сплошные дискретные наночастицы/нанокластеры с достаточно узким распределением по размерам:  $D_{\text{ПЭМ}} = 12\text{--}18$  нм (рис. 6б).

Для исследованных серебро- и селенсодержащих дисперсий на основе водорастворимых графт-СП с основной полиимидной цепью и боковыми цепями ПМАК методом УФ-видимой спектроскопии в воде установлен факт образования наночастиц серебра или селена в нуль-валентном



**Рис. 6.** ПЭМ-изображения при разном увеличении селенсодержащих нанодисперсий на основе графт-СП,  $m$ : 60 (а); 270 (б).

состоянии. Методами АСМ и ПЭМ были обнаружены изменения в характере ассоциации серебро- и селенсодержащих наноструктур/наночастиц и в морфологии пленки при увеличении длины боковых цепей графт-СП.

### ВЫВОДЫ

Для исследованных серебро- и селенсодержащих нанодисперсий на основе водорастворимых амфифильных молекулярных щеток графт-СП с основной полиимидной цепью и боковыми цепями ПМАК методом УФ-видимой спектроскопии в воде установлен факт образования, соответственно, наночастиц серебра и селена в нульвалентном состоянии ( $\text{Ag}^0$  и  $\text{Se}^0$ ).

Методами АСМ и ПЭМ были обнаружены изменения в характере ассоциации серебросодержащих наноструктур/наночастиц и в морфологии пленки при варьировании длины боковых цепей графт-СП. Установлено, что в серебросодержащих дисперсиях  $\text{Ag}^0$ /графт-СП с увеличением степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП наблюдается, с одной стороны, уменьшение размеров, сформировавшихся сферических наноструктур и, с другой стороны, возрастание доли “фракции”, относящейся к наноструктурам. Кроме того, в случае дисперсии, содержащей наночастицы серебра, стабилизированные графт-СП с  $m = 270$ , методом АСМ, помимо сферических наноструктур диаметром 50–100 нм, обнаружены капсулы размером  $\sim 6$  мкм, заполненные сферическими структурами диаметром 300–500 нм. По-

казано, что в изученных серебросодержащих дисперсиях с увеличением степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП происходит более эффективное экранирование наночастиц полимерной щеткой.

Продемонстрирована возможность регулирования структурно-морфологических параметров селенсодержащих нанодисперсий  $\text{Se}^0$ /графт-СП путем варьирования степени полимеризации  $m$  боковых цепей графт-СП. Установлено, что в селенсодержащих дисперсиях формируются преимущественно дискретные сферические наноструктуры, размеры которых определяются параметром  $m$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Мегагрант Правительства Российской Федерации, договор № 14.W03.31.0022). Авторы выражают благодарность инженеру ИВС РАН Кутину А.А. за помощь в проведении исследований методом ПЭМ.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie G., Martinez M.R., Olszewski M., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // *Biomacromolecules*. 2019. V. 20. P. 27. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01171>
2. Pelras T., Mahon C.S., Müllner M. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 6982. <https://doi.org/10.1002/anie.201711878>
3. Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2018. V. 60. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1560090418010098>
4. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E. // *J. Polym. Sci. A.* 2013. V. 51. № 20. P. 4267. <https://doi.org/10.1002/pola.26846>
5. Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Митусова К.А., Волков А.Я., Мелешко Т.К., Иванов И.В., Якиманский А.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2021. № 4. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S1028096021040154>
6. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э. // *Сб. тр. VII Междунар. науч.-практ. конф. "Актуальные достижения европейской науки-2011"*. София, 2011. С. 13.
7. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др. // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329.
8. Валуева С.В., Азизбекян С.Г., Кучинский М.П. и др. // *Нанотехника*. 2012. № 4(32). С. 53.
9. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Plyushchenko A.V. // *J. Surf. Invest: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2019. V. 13. № 4. P. 586. <https://doi.org/10.1134/S1027451019040177>
10. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Borovikova L.N. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 8. P. 1663. <https://doi.org/10.1134/S0036024420080294>
11. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Mitusova K.A. et al. // *J. Surf. Invest: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2021. V. 15. № 1. P. 110. <https://doi.org/10.1134/S102745102101033X>
12. Tran Q., Nguyen V.Q., Le Anh-Tuan // *Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotech.* 2013. V. 4. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.2147/IJN.S200254>
13. Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V. // *Polym. Sci. B.* 2018. V. 60. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1560090418010098>
14. Плющенко А.В., Митусова К.А., Боровикова Л.Н., Киннер А.И., Писарев О.А. // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. № 2. С. 234. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.08.46366.86-18>
15. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // *Коллоидный журн.* 2014. Т. 76. № 4. С. 513. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14040127>
16. Бусев А.И. *Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов*. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 467 с.
17. Kaowphong S. // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 189. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.010>
18. Frenkel A.I., Hills C.W., Nuzzo Ralph G. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. № 51. P. 12689. <https://doi.org/10.1021/jp012769j>
19. Suksomboon M., Kongsawatvoragul K., Duangdangchote S., Sawangphruk M. // *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 20804. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01908>
20. Wang W.-L., Yang C.-S. // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 175. P. 146. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.005>
21. Рягузов А.П., Немкаева Р.Р., Юхновец О.И., Гусейнов Н.Р., Михайлова С.Л., Бекмурат Ф., Асембаева А.Р. // *Оптика и спектроскопия*. 2019. Т. 127. Вып. 2. С. 251. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.08.48037.33-19>
22. 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>

## Effect of the Molecular Brush Topology on the Stabilization of Silver and Selenium Nanoparticles in Aqueous Nanodispersions: Spectral and Structural-Morphological Characteristics

S. V. Valueva<sup>1</sup> \*, M. E. Vylegzhanina<sup>1</sup>, L. N. Borovikova<sup>1</sup>, I. V. Ivanov<sup>1</sup>, A. V. Yakimansky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Macromolecular Compounds RAS, St. Petersburg, 199004 Russia*

*\*e-mail: svalu67@mail.ru*

Amphiphilic molecular brushes, i.e. graft copolymers (graft-CP), with a hydrophobic polyimide main chain and hydrophilic side chains of polymethacrylic acid at a high degree of polymerization  $m$  of the side chains and their grafting density, can be used as nanocontainers for the targeted delivery of drugs/agents. In this work, silver nanoparticles ( $\text{Ag}^0$ ) or selenium nanoparticles ( $\text{Se}^0$ ) in zero-valence form with a complex of unique biomedical properties were used as a loading agent. A comparative study of aqueous dispersions of  $\text{Ag}^0$  and  $\text{Se}^0$  nanoparticles stabilized by amphiphilic molecular brushes of varying topology was carried out using UV–visible spectroscopy, atomic force microscopy and transmission electron microscopy. The possibility of controlling the structural-morphological and spectral parameters of the  $\text{Ag}^0/\text{graft-CP}$  and  $\text{Se}^0/\text{graft-CP}$  nanostructures by changing the degree of polymerization  $m$  of side chains of the graft copolymer is shown.

**Keywords:** atomic force microscopy, transmission electron microscopy, morphology, structure, silver and selenium nanoparticles, UV–visible spectroscopy, topology, graft copolymers, amphiphilic molecular brushes.