

УДК 541(64+13):535.5:546.631

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОКОМПОЗИТОВ АНИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И НАНОЧАСТИЦ НУЛЬВАЛЕНТНОГО СЕЛЕНА МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА

© 2004 г. Н. А. Калинина, И. Г. Силинская, А. И. Киппер, С. В. Валуева,  
В. В. Конейкин, А. П. Филиппов

Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 13.11.2003 г.  
Принята в печать 14.04.2004 г.

Методом рассеяния поляризованного света с использованием теории Дебая–Штейна исследованы процессы структурообразования в разбавленных водно-солевых растворах нанокомпозитов поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты на наночастицах нульвалентного селена. Показано, что образование такихnanoструктур в растворе сопровождается увеличением средней поляризуемости макромолекул при уменьшении их среднеквадратичных радиусов инерции, т.е. компактизацией макромолекул. Обнаружено существование двух типов анизотропных структур в нанокомпозите – со случайными и неслучайными ориентациями оптических осей.

Известно, что полимер-стабилизованные наночастицы металлов и неметаллов представляют собой высокоорганизованные nanoструктуры с уникальной морфологией [1]. Предполагается, что формирование таких структур происходит в результате нековалентных взаимодействий макромолекул с энергонасыщенной поверхностью наночастиц [2]. В практическом плане это представляет интерес с точки зрения стабилизации наночастиц от взаимной агрегации и открывает возможности конструирования новых материалов с различными (в частности, биологическими) уникальными свойствами [3].

В связи с выявлением в течение последних лет исключительно важной биологической роли селена встал вопрос о необходимости поиска малотоксичных соединений селена с высокой биологической активностью. Токсичность селена резко снижается при переходе от ионных форм к нулевой степени окисления. Однако одновременно падает уровень его биоактивности. Поэтому обнаружение сохранения такой активности у наночастиц аморфного селена (nano-Se<sup>0</sup>) в виде комплекса с бычьим сывороточным альбумином [4] послужило толчком для

изучения полимер-стабилизованных частиц nano-Se<sup>0</sup>. В частности, в работе [2] исследованы процессы формирования нанокомпозитов поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (ПАМС) на nano-Se<sup>0</sup> в водных растворах. Показано, что нанокомпозиты характеризуются огромной ММ и высокой плотностью, а их форма близка к сферической.

В данной работе поставлена задача изучения структурно-морфологических характеристик системы nano-Se<sup>0</sup>-ПАМС в водном растворе 1 M NaNO<sub>3</sub>. Для ее решения использован метод рассеяния поляризованного света, который относится к числу высокочувствительных методов, позволяющих исследовать организованные ансамбли макромолекул в растворах, в том числе в многокомпонентных системах. Его применение позволяет количественно охарактеризовать структурную организацию (микрогетерогенность и микроанизотропию) системы, а также корреляционные размеры упорядоченных областей [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы аморфного Se<sup>0</sup> получали восстановлением селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в условиях, которые описаны в работе

E-mail: kalinina@imc.macro.ru (Калинина Наталья Аркадьевна).

[2]. В качестве полимерного стабилизатора использовали Na-соль ПАМС с  $M_w = 3 \times 10^6$  и с характеристической вязкостью  $[\eta]$  в 1 М  $\text{NaNO}_3$ , равной 5.2 дл/г при 20°C. Использовали реагенты с содержанием основного вещества не менее 99.99%. В результате реакции восстановления получили нанокомпозиты ПАМС сnano- $\text{Se}^0$  с массовым соотношением 90 : 10. Концентрацию растворенного вещества с варьировали от 0.001 до 0.1 г/дл.

Исследования проводили на фотогониодиффузометре ФПС-3М с фотоэлектрической системой регистрации интенсивности рассеянного света в интервале углов рассеяния  $\theta = 40^\circ - 140^\circ$  при длине волны падающего света  $\lambda = 578$  нм. Калибровку осуществляли по бензолу, для которого рэлеевское отношение составляет  $13.06 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

Статистическая теория Дебая–Штейна [5] связывает экспериментально определяемые отношения Рэлея для вертикально  $R_V$  и горизонтально  $R_H$  поляризованных компонент рассеянного света со структурными характеристиками рассеивающей полимерной среды соотношениями

$$R_V - \frac{4}{3}R_H = 4\pi K_0^4 \langle \eta \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(2KrS)}{2KrS} r^2 dr \quad (1)$$

$$R_H = \frac{4}{15}\pi K_0^4 \langle \delta^2 \rangle \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(2KrS)}{2KrS} r^2 dr \quad (2)$$

Здесь  $K = K_0 n$ ,  $n$  – показатель преломления среды,  $K_0 = 2\pi/\lambda$ ,  $r$  – расстояние между двумя элементарными рассеивающими объемами,  $S = \sin^2\theta/2$ ,  $\gamma(r)$  – функция корреляции флюктуации поляризуемости,  $f(r)$  – функция корреляции взаимной ориентации оптических осей элементарных рассеивающих объемов. Используя экспоненциальные функции корреляции  $\gamma(r) = \exp(-r/a_V)$  и  $f(r) = \exp(-r/a_H)$ , можно получить следующие параметры рассеивающей среды:  $a_V$  и  $a_H$  – радиусы корреляции флюктуаций поляризуемости и ориентации соответственно,  $\langle \eta^2 \rangle$  – средний квадрат флюктуаций поляризуемости,  $\langle \delta^2 \rangle$  – средний квадрат плотности оптической анизотропии. Поскольку экспоненциальная функция корреляции ориентации связана с углом  $\theta_{ij}$  между оптическими осями двух произвольно взятых оптических элементов, можно определить фактор локальной ориентации  $F$  в

пределах областей, ограниченных радиусом  $r = a_V$  [6]:

$$F = (\cos^2 \theta_{ij})_{a_V} = (1 + 2\exp(-a_V/a_H))/3 \quad (3)$$

Таким образом, изотропные характеристики  $\langle \eta^2 \rangle$  и  $a_V$  характеризуют степень неоднородности системы по плотности и корреляционный размер микронеоднородностей, а анизотропные  $\langle \delta^2 \rangle$  и  $a_H$  – степень упорядоченности системы и размеры ориентированных областей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

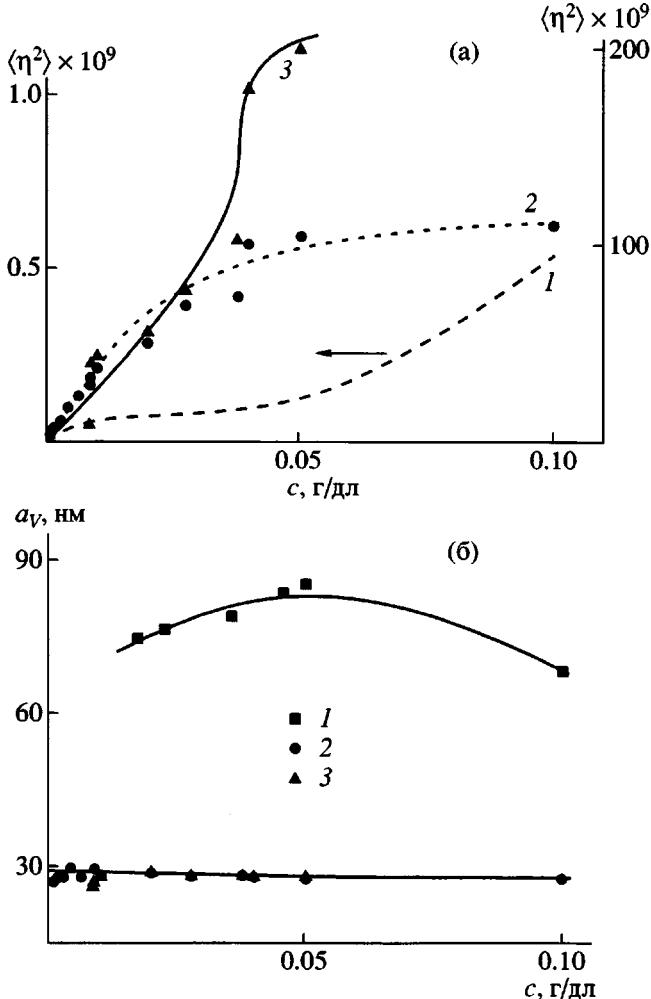
Для корректности анализа структуры нанокомпозита ПАМС–nano- $\text{Se}^0$  в воде представляется целесообразным оценить структурообразующий вклад каждого компонента системы. Известно, что для растворов ПАМС в водном растворе 1 М  $\text{NaNO}_3$  в диапазоне концентраций  $c = 0.01 - 0.1$  г/дл не наблюдается асимметрии анизотропного рассеяния света, соответственно невозможно рассчитать анизотропные статистические структурные параметры  $\langle \delta^2 \rangle$  и  $a_H$  [7]. При вертикальной поляризации падающего и рассеянного света эта система характеризуется слабыми интенсивностями, но заметной асимметрией светорассеяния. Такое поведение типично для растворов высокомолекулярных гибкоцепных полимеров [8].

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости изотропных структурных параметров  $\langle \eta^2 \rangle$  и  $a_V$  для ПАМС в водном растворе 1 М  $\text{NaNO}_3$ . Значения среднего квадрата флюктуаций поляризуемости по мере разбавления исходных растворов уменьшаются от  $5 \times 10^{-10}$  (при  $c = 0.1$  г/дл) до  $1 \times 10^{-10}$  (при  $c = 0.017$  г/дл). Радиусы корреляции флюктуаций поляризуемости  $a_V$ , характеризующие размеры рассеивающих образований, лежат в пределах 70–80 нм. Используя экстраполяционное значение  $(a_V)_c \rightarrow 0 = 67$  нм, по формуле [5]

$$a_V = (\langle R_g^2 \rangle / 6)^{1/2} \quad (4)$$

рассчитали значение радиуса инерции рассеивающего образования в водно-солевом растворе ПАМС:  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = 165$  нм.

Образование нанокомпозита ПАМС–nano- $\text{Se}^0$  в воде во всей изученной области концентраций сопровождается резким увеличением интенсив-



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость среднего квадрата флюктуаций поляризуемости  $\langle \eta^2 \rangle$  (а) и среднего радиуса корреляции флюктуаций поляризуемости  $a_V$  (б) для водных 1 М  $\text{NaNO}_3$  растворов ПАМС (1), для системы ПАМС–нано– $\text{Se}^0$ –вода (2) и для раствора композита с учетом его избыточного рассеяния света по отношению к раствору ПАМС (3).

ности как изотропного, так и анизотропного рассеяния света по сравнению с рассеянием растворами полимера. Значения  $\langle \eta^2 \rangle$  для раствора нанокомпозита существенно превосходят соответствующие характеристики для системы ПАМС–вода во всей изученной области концентраций (рис. 1а). Такие аномально высокие значения  $\langle \eta^2 \rangle$  не свойственны разбавленным растворам полимеров [9]. Они свидетельствуют о высокой средней поляризуемости и соответственно плотности рассеивающих наночастиц. Этот факт согласуется с результатами исследования структуры изолированных наночастиц в разбавленных

растворах, согласно которым при адсорбции макромолекул ПАМС на нано– $\text{Se}^0$  их гидродинамический радиус уменьшается на порядок [2].

Рассматривая концентрационную зависимость параметра  $\langle \eta^2 \rangle$  для системы ПАМС–нано– $\text{Se}^0$ –вода (рис. 1а), необходимо отметить следующие обстоятельства. В начальной области  $\langle \eta^2 \rangle$  резко и линейно возрастает с концентрацией, что отражает увеличение среднего квадрата флюктуаций концентрации  $\langle \Delta c^2 \rangle$  пропорционально  $c$  [9]. В отличие от растворов полимеров [10], для нанокомпозитов отклонение от линейности зависимости  $\langle \eta^2 \rangle$  от  $c$  наблюдается уже при  $c \sim 0.02 \text{ г/дл}$ , и параметр  $\langle \eta^2 \rangle$  выходит на насыщение в области разбавленных растворов, а именно при  $c \sim 0.05 \text{ г/дл}$ . Для растворов полимеров  $\langle \eta^2 \rangle$  достигает предельного значения, как правило, в области с выше концентрации перекрывания макромолекулярных клубков  $c^*$  [9]. Полагая, что теория де Женна [11] верна и для растворов полимерных нанокомпозитов, можно оценить  $c^*$  для системы ПАМС–нано– $\text{Se}^0$ –вода:  $c^* = 1/[\eta] = 0.083 \text{ г/дл}$  ( $[\eta] \approx 12 \text{ дл/г}$  [2]).

При изменении концентрации нанокомпозитов их корреляционные размеры остаются практически постоянными:  $a_V \sim 30 \text{ нм}$  (рис. 1б). Это согласуется с данными работы [2], в которой показано, что термодинамическое качество системы близко к идеальному, и, следовательно, в области разбавленных растворов размеры рассеивающих частиц не зависят от  $c$ . Для нанокомпозитов расчет по формуле (4) дает значение  $(\langle R_g^2 \rangle)^{1/2} = 70 \text{ нм}$ , т.е. среднеквадратичный радиус инерции наночастиц становится существенно меньшим даже по сравнению с  $(\langle R_g^2 \rangle)^{1/2}$  изолированной макромолекулы ПАМС. Этот факт также согласуется с результатами работы [2], в соответствии с которыми увеличение ММ нанокомпозита по сравнению с макромолекулой ПАМС сопровождается уменьшением радиуса инерции в 25 раз [2]. Таким образом, данные по рассеянию поляризованного света водными растворами ПАМС–нано– $\text{Se}^0$  показывают, что образованиеnanoструктур связано с компактизацией макромолекул ПАМС в растворе, т.е. с увеличением их плотности и средней поляризуемости при уменьшении размеров макромолекул.

Для многокомпонентных взаимодействующих систем некорректно предполагать аддитивность вкладов отдельных компонентов в рассеяние, как принято при изучении структуры и свойств изолированных макромолекул в разбавленных растворах, когда в расчетах используется избыточное по отношению к растворителю рассеяние раствора [8]. Однако для уточнения модельных представлений о структуре системы ПАМС–нано–Se<sup>0</sup>–вода необходимо сопоставить структурообразующий вклад каждого компонента. С этой целью определено избыточное рассеяние водного раствора комплекса ПАМС–нано–Se<sup>0</sup> по отношению к водному раствору ПАМС.

На рис. 1 (кривые 3) представлены значения  $\langle \eta^2 \rangle$  и  $a_V$ , рассчитанные исходя из избыточного рассеяния раствора нанокомпозита по отношению к раствору ПАМС в области  $c \leq 0.05$  г/дл. Характер концентрационной зависимости этих структурных параметров сохранился и при таком способе расчета, но максимальное значение  $\langle \eta^2 \rangle$  практически в 2 раза выше. Однако отсюда не следует, что преобладающим структурообразующим компонентом, ответственным за столь большое рассеяние в данной системе, является именно селен. Действительно, при адсорбции на наноселене гидродинамический радиус макромолекул ПАМС существенно уменьшается [2], поэтому величины рассеяния света ПАМС в растворе и в составе нанокомпозита с селеном различны. Соответственно изменение структуры ПАМС в растворе при образовании нанокомпозита с селеном обусловливает неаддитивность вкладов его отдельных компонентов в рассеяние, следовательно, оценка их величины по данным избыточного рассеяния света неправомочна.

Как уже отмечалось, для разбавленных растворов нанокомпозитов ПАМС–нано–Se<sup>0</sup> экспериментально определенные индикаторы анизотропного рассеяния асимметричны. При этом они имеют ряд особенностей. На рис. 2 представлены угловые зависимости  $R_H^{-0.5}$  для растворов ПАМС–нано–Se<sup>0</sup> в интервале концентраций 0.001–0.1 г/дл. Известно, что для полимерных систем со случайными флуктуациями ориентации главных оптических осей рассеивающих элементов объемные угловые зависимости  $R_H^{-0.5}$  имеют положительный наклон, что позволяет рассчитать

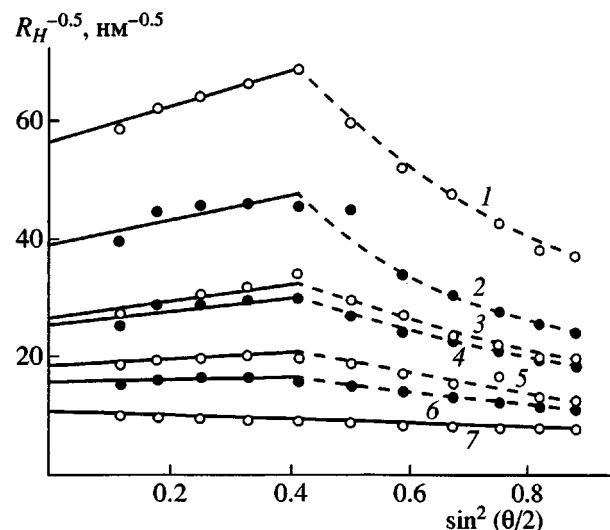


Рис. 2. Угловые зависимости интенсивности анизотропного рассеяния  $R_H^{-0.5}$  для водных 1 М  $\text{NaNO}_3$  растворов нанокомпозита ПАМС–нано–Se<sup>0</sup> при концентрациях  $c = 0.0027$  (1), 0.0042 (2), 0.0086 (3), 0.0100 (4), 0.0199 (5), 0.0275 (6) и 0.1002 г/дл (7).

анизотропные структурные параметры системы [5]. Для растворов нанокомпозитов при малых концентрациях угловая зависимость  $R_H^{-0.5}$  имеет положительный наклон только в интервале углов  $40^\circ$ – $80^\circ$  (рис. 2). В области  $\theta > 90^\circ$  интенсивность рассеяния  $H_V$  увеличивается настолько сильно, что наклон зависимости  $R_H^{-0.5} = f(\sin^2(\theta/2))$  меняет знак.

Излом на угловой зависимости обратной интенсивности анизотропного светорассеяния свидетельствует о том, что в системе ПАМС–нано–Se<sup>0</sup>–вода при  $c < 0.05$  г/дл существуют два различных типа рассеивающих структур, обусловленных разным характером корреляции флуктуаций ориентации оптических осей рассеивающих элементов. Тип корреляций ориентации зависит от механизма взаимной упорядоченности в системе. Если вероятность появления двух рассеивающих элементов с параллельными оптическими осями на расстоянии  $\rho$  одинакова во всех направлениях, то корреляция ориентации оптических осей в системе носит случайный характер. В этом случае угловая зависимость  $R_H^{-0.5}$  линейна и положительна. Если же вероятности существования двух рассеивающих элементов с параллельными оптичес-

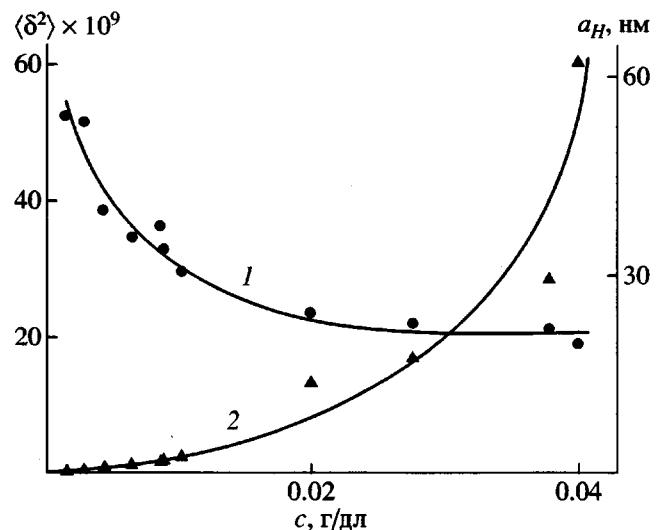


Рис. 3. Концентрационная зависимость среднего квадрата плотности оптической анизотропии  $\langle \delta^2 \rangle$  (1) и среднего радиуса корреляции ориентации оптических осей рассеивающих элементов  $a_H$  (2) для растворов нанокомпозитов ПАМС–нано–Se<sup>0</sup>.

кими осями на расстоянии  $\rho$  в направлениях, параллельных и перпендикулярных их оптическим осям, различны, то корреляции флуктуаций ориентации неслучайны. Анизотропия корреляции флуктуаций ориентации приводит к усложнению угловой зависимости анизотропного светорассеяния системы. В эксперименте это проявляется в виде ее искривления и появления отрицательного наклона.

В растворах ПАМС–нано–Se<sup>0</sup> при  $c \leq 0.05$  г/дл наряду с рассеивающими областями случайной корреляции существуют рассеивающие образования меньших размеров с неслучайными корреляциями ориентации. При более высоких концентрациях зависимость  $R_H^{-0.5} = f(\sin^2\theta/2)$  линейна во всей изученной области углов рассеяния, но слабо отрицательна, т.е. практически исчезают области случайных корреляций флуктуаций ориентации. Следовательно, при увеличении концентрации все больший вклад в анизотропное рассеяние вносят неслучайные флуктуации, а упорядоченные структуры первого типа со случайными флуктуациями ориентации постепенно трансформируются в структуры второго типа.

Возникновение и развитие неслучайных флуктуаций взаимной ориентации рассеивающих эле-

ментов в водно–солевом растворе ПАМС–нано–Se<sup>0</sup> обусловлено, возможно, появлением в нанокомпозите с ростом концентрации некоторого преимущественного направления взаимной ориентации заряженных фрагментов макромолекул ПАМС. Это, вероятно, вызвано сильными специфическими нековалентными взаимодействиями ПАМС с нульвалентным селеном внутри нанокомпозита [12] и в меньшей степени между макромолекулами ПАМС, связанными с различными ядрами селена. Отметим, что полученная по данным ДЛП в потоке величина средней сегментной анизотропии также, хотя и косвенно, указывает на существование преимущественной ориентации в нанокомпозите [2].

Отрицательный наклон угловой зависимости  $R_H^{-0.5} = f(\sin^2\theta/2)$  наблюдали ранее для концентрированных растворов эфиров целлюлозы и объясняли это наличием в системе зародышей кристаллической фазы. Ее существование в твердом состоянии этих полимеров подтверждалось данными рентгеноструктурного анализа [13]. Возможно, дальнейшие исследования нанокомпозитов в твердой фазе дадут подтверждение нашим предположениям о появлении в системе областей ориентации более высокого порядка.

Учитывая вид угловых зависимостей  $R_H^{-0.5}$ , структурные параметры  $\langle \delta^2 \rangle$  и  $a_H$ , характеризующие образования со случайными корреляциями ориентации рассеивающих элементов, рассчитаны с использованием интенсивностей рассеяния света в интервале углов рассеяния  $40^\circ$ – $80^\circ$  для растворов в области  $c < 0.04$  г/дл. Как видно на рис. 3, в области высоких разбавлений ( $c < 0.01$  г/дл) размеры ориентированных областей  $a_H$  лежат в интервале 30–50 нм, а плотность анизотропии  $\langle \delta^2 \rangle = (0.5–1) \times 10^{-9}$ . Отметим, что параметр  $\langle \delta^2 \rangle$  сопоставим по порядку величины со средним квадратом флуктуации поляризуемости  $\langle \eta^2 \rangle$ . При  $c \approx 0.01$ – $0.02$  г/дл рост  $\langle \delta^2 \rangle$  ускоряется, и в области  $c \approx 0.04$  г/дл плотность анизотропии достигает величины  $0.6 \times 10^{-7}$ . Ранее столь высокие значения  $\langle \delta^2 \rangle$  получали только для концентрированных растворов мезогенных полимеров [14]. Подобное возрастание  $\langle \delta^2 \rangle$  может свидетельствовать о кардинальном изменении ориентационной структуры нанокомпозита в области концентраций 0.01–0.04 г/дл, а именно, о взаимной укладке фрагмен-

тов органического полимера ПАМС и наноселена с образованием сильно анизотропных рассеивающих элементов с размером менее 5 нм. Значения  $a_H$ , характеризующие размеры областей ориентации рассеивающих элементов, в данной области концентраций уменьшаются до 20 нм (рис. 3, кривая 2) и не превышают корреляционных размеров нанокомпозитов  $a_V$ .

В растворах кристаллизующихся полимеров, в которых с повышением концентрации сохраняется случайный характер взаимной упорядоченности рассеивающих элементов, обычно наблюдается увеличение плотности оптической анизотропии  $\langle \delta^2 \rangle$  при одновременном уменьшении размеров областей корреляции ориентации  $a_H$  [15]. Для таких систем сохраняется возможность количественно охарактеризовать структурное состояние системы даже в предпереходной области концентраций в окрестности фазового перехода. В системе ПАМС–нано–Se<sup>0</sup> уменьшение параметра  $a_H$  прекращается уже при  $c \approx 0.02$  г/дл, и зависимость  $a_H(c)$  выходит на насыщение. Однако с ростом концентрации увеличивается доля неучтенного рассеяния за счет неслучайных корреляций ориентации, поэтому на основе рассчитанных статистических параметров нельзя сделать однозначный вывод о том, что система не кристаллизуется. Появление неслучайных корреляций препятствует количественному анализу экспериментальных данных по рассеянию света, но позволяет сделать заключение о наличии направления преимущественной ориентации в системе.

Информацию о степени упорядоченности нанокомпозитов ПАМС–нано–Se<sup>0</sup> можно получить, рассчитав фактор локальной упорядоченности  $F$ . Величина  $F$  характеризует среднюю степень ориентации, возникающую из-за случайных флуктуаций главных оптических осей рассеивающих элементов объема с радиусом  $a_V$  [6]. Для исследованной системы наибольшая степень упорядоченности  $F = 0.6\text{--}0.7$  достигается в области высоких разбавлений растворов при  $c < 0.01$  г/дл  $\ll c^*$  (рис. 4). Такие значения  $F$  характерны для концентрированных растворов полимеров [13]. В данной же системе при увеличении концентрации  $F$  уменьшается и при  $c > 0.02$  г/дл становится близким к 0.5. Уменьшение фактора локальной упорядоченности с ростом концентрации, возможно, связано с тем, что при расчете  $F$  учитывается вклад в анизотропное рассеяние случайных флу-

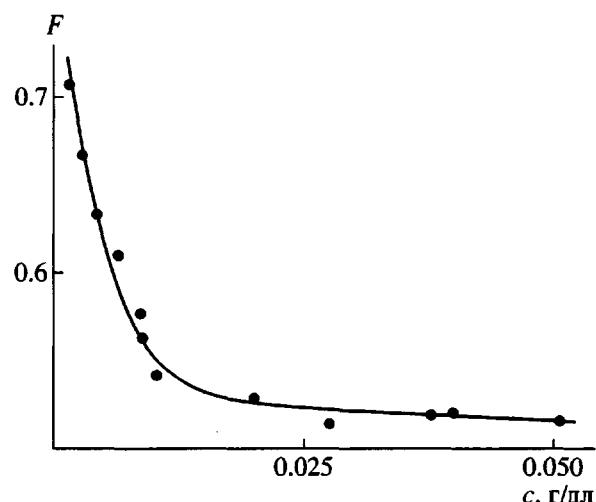


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра  $F$  для нанокомпозитов ПАМС–нано–Se<sup>0</sup>.

туаций ориентации от наименее упорядоченных частей системы. Этот вклад уменьшается при повышении концентрации в связи с постепенным исчезновением областей со случайными флуктуациями ориентации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ поляризации рассеянного света выявил качественное и количественное различие в поведении водно–солевых растворов полимера ПАМС и нанокомпозита ПАМС–нано–Se<sup>0</sup>. Формирование полимерныхnanoструктур на нульвалентном селене вызывает появление резко выраженного анизотропного рассеяния. Заметно возрастают флуктуации поляризуемости (плотности) по сравнению с исходным полимером, а их статистические размеры резко уменьшаются, что свидетельствует о существенной компактизации макромолекул ПАМС в нанокомпозите.

В системе ПАМС–нано–Se<sup>0</sup>–вода в области очень низких концентраций ( $c < 0.05$  г/дл) зафиксированы два типа рассеивающих структур. Первый соответствует случайным флуктуациям ориентации, возможно, вследствие взаимодействия между фрагментами цепей ПАМС в нанокомпозите в водном растворе. Второй тип рассеивающих структур соответствует неслучайным флуктуациям ориентации. Он не может быть достоверно количественно охарактеризован используемым экспериментальным методом. Образование структур второго типа, вероятно, обусловле-

но сильными специфическими нековалентными взаимодействиями макромолекул ПАМС с селеновым ядром. При увеличении концентрации все больший вклад в анизотропное рассеяние вносят неслучайные флуктуации, т.е. упорядоченные структуры первого типа постепенно переходят в структуры второго типа, и рассеивающий объем заполняют плотные упорядоченные образования.

Обнаруженные аномальные угловые зависимости интенсивности анизотропной компоненты рассеянного света однозначно свидетельствуют о существовании в нанокомпозитах ПАМС–nano-Se<sup>0</sup> в водно–солевых растворах направления преимущественной ориентации уже в области сильных разбавлений при концентрациях  $c \approx 0.02$  г/дл, т.е. существенно ниже точки Дебая.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mayer A.B.R. // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96.
2. Копейкин В.В., Валуева С.В., Киппер А.И., Калинина Н.А., Силинская И.Г., Хлебосолова Е.Н., Шишкина Г.В., Боровикова Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 963.
3. Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2001. Т. 243. № 2. С. 497.
4. Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D., Bao Y.P. // Biofactors. 2001. V. 15. № 1. P. 27.
5. Stein P. // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York; London: Acad. Press, 1978. V. 1. Ch. 9. P. 339.
6. Каллистов О.В., Силинская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 3.
7. Валуева С.В., Силинская И.Г., Киппер А.И. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 2. С. 296.
8. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
9. Кузнецова Г.Б., Каллистов О.В., Калинина Н.А., Славина З.Н., Широкова Л.Г., Карчмарчик О.С., Перепелкин К.Е. // Хим. волокна. 1984. № 4. С. 28.
10. Калинина Н.А., Каллистов О.В., Кузнецов Н.П., Батракова Т.В., Ромашкова К.А., Гусинская В.А., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 695.
11. De Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaka; London: Cornell Univ. Press, 1979.
12. Копейкин В.В., Валуева С.В., Киппер А.И., Боровикова Л.Н., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 615.
13. Калинина Н.А., Бочек А.М., Силинская И.Г., Нудьга Л.А., Петрова В.А. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 9. С. 1522.
14. Силинская И.Г., Калинина Н.А., Склизкова В.П., Филиппов А.П., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 292.
15. Петропавловский Г.А., Каллистов О.В., Васильева Г.Г., Волкова Л.А., Наследов Д.М. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 3. С. 709.

#### Structuring in Aqueous Solutions of Anionic Polyelectrolyte Nanocomposites with Zero-Valence Selenium Nanoparticles: A Polarized Light Scattering Study

N. A. Kalinina, I. G. Silinskaya, A. I. Kipper, S. V. Valueva,  
V. V. Kopeikin, and A. P. Filippov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—Structuring processes that occur in dilute aqueous–saline solutions of poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) on zero-valence selenium nanoparticles composites were studied by polarized light scattering in terms of the Debye–Stein theory. It was shown that the formation of these nanostructures in solution is accompanied by an increase in the mean polarizability of macromolecules, while their mean-square radii of gyration decrease; that is, compaction of macromolecules takes place. The existence of two types of anisotropic structures in nanocomposites, namely, with random and nonrandom orientation of optical axes, was discovered.