

УДК 541.64:539.2:547.458.81

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹

© 2006 г. С. В. Валуева, А. И. Киппер, В. В. Копейкин, Л. Н. Боровикова,
В. К. Лаврентьев, Д. А. Иванов, А. П. Филиппов

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

Поступила в редакцию 29.11.2005 г.
Принята в печать 03.03.2006 г.

С использованием комплекса оптических методов (ДЛП в потоке, статическое и динамическое светорассеяние) и вискозиметрии изучены наноструктуры, образующиеся в результате восстановления ионного селена в редокс-системе селенит–аскорбат в водных растворах оксиэтилцеллюлозы, метилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы. Экспериментально зафиксирован эффект адсорбции значительного числа макромолекул (до 3200) на наночастицах селена, приводящий к формированию сверхвысокомолекулярных наноструктур сферической формы с высокой плотностью полимерной оболочки. Охарактеризовано термодинамическое состояние растворов наноструктур. В области образования устойчивых дисперсий для полимерных наноструктур рассчитаны значения свободной энергии взаимодействия макромолекула–наночастица селена. Оценены радиусы наночастиц аморфного селена, находящихся в ядре наноструктур и толщина полимерной оболочки. Показано, что при фиксированной молекулярной массе и сопоставимой жесткости полимерной матрицы строение мономерного звена производной целлюлозы определяет морфологию наноструктуры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время отмечается постоянно расширяющий интерес исследователей к проблеме синтеза наночастиц и наносистем и изучению их свойств. Данной проблеме посвящено значительное число оригинальных статей и монографий (см., например, работу [1]). Однако систематического изучения процессов формирования наночастиц в полимерном окружении проведено не было. Очевидно, что в формировании полимерных наноструктур ключевую роль играют силы дальнодействия между наночастицами и макромолекулами, а также между образующимися наноструктурами. Свойства наноструктур не в последнюю очередь зависят и от явлений на межфазовых поверхностях наночастица–полимер, наночастица–растворитель и полимер–растворитель. Сущест-

вует также обратная связь: морфология полимерных наносистем определяет характер процессов формирования наноструктур. Эти факторы в значительной мере обусловливают 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-а-Se⁰*), которые обладают не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, но и исключительно широким профилем биологической активности [2].

Ранее было показано, что при восстановлении ионов селена в растворах полимеров (при варировании структуры последних) протекают два процесса – образование наночастиц селена с узким унимодальным распределением по размерам и адсорбция на них макромолекул. В результате этого происходит самоорганизация полимерных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32842).

E-mail: kipper@imc.macro.ru (Валуева Светлана Валерьевна).

Константы скорости реакции образования нанокомпозитов, молекулярно-конформационные характеристики производных целлюлозы и структурно-конформационные параметры соответствующих наноструктур

Система	$k^* \times 10^{-3}$, с ⁻¹	$[\eta]^*$, дЛ/Г	$[\eta]^*,$ дЛ/Г	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w^* \times 10^{-6}$	N^*	$A_2^* \times 10^4$, см ³ моль/с ²	$R_g^*,$ нм	$R_h^*,$ нм	ρ^*	p^*	$\Delta G^* \times 10^5$, Дж/м ²	$\Phi^*,$ г/см ³
ОЭЦ–вода													
ОЭЦ–нано-а-Se ⁰ –вода ($v = 0.1$)	0.4	3.6	3.6	150	480	3200	0	85	147	0.6	1.4	0.01	0.14
ОЭЦ–нано-а-Se ⁰ –вода ($v = 0.065$)	0.3				30	200	1.3	85	147	0.6	1.5	0.01	0.01
МЦ–вода													
МЦ–нано-а-Se ⁰ –вода ($v = 0.1$)	0.5	4.6	2.8	130	82	630	0.1	50	100	0.5	1.45	0.02	0.12
КМЦ–вода													
КМЦ–нано-а-Se ⁰ –вода ($v = 0.1$)	0.2	>20	2.7	130	148	1140	0.3	87	100	0.9	—	0.01	0.04

молекул на поверхности наночастиц и формирование сферических наноструктур с высокой ММ, значительной плотностью и разнообразной морфологией [3–8].

В настоящей работе с целью установления характера влияния строения мономерного звена, при фиксированной ММ и сопоставимой жесткости полимерной матрицы, на морфологические характеристики и процесс формирования наноструктур, оптическими и гидродинамическими методами были изучены селенсодержащие наноструктуры на основе жесткоцепных молекул производных целлюлозы.

стой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии полимерных стабилизаторов, а именно производных целлюлозы: оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ), метилцеллюлозы (МЦ) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). ММ полимерных матриц были сравнимы по величине $M_w = 150 \times 10^3$ для ОЭЦ и $M_w = 130 \times 10^3$ для МЦ и КМЦ (таблица). Данные производные целлюлозы относятся к типичным жесткоцепным полимерам. В частности, в водных средах число S мономерных звеньев в сегменте Куна составляет 30 для ЭОЦ и МЦ и 45 для КМЦ [9, 10].

Реакцию восстановления ионного селена проводили при концентрации полимера в водном растворе 0.1% и массовом соотношении селен: полимер $v = 0.1$, т.е. в условиях полного насыщения адсорбционной емкости наночастиц, как это было установлено для селен–полимерных наноструктур [3]. Кроме того, для системы ОЭЦ–нано-а-Se⁰–вода было проведено сопоставление структурно-конформационных параметров при $v = 0.1$ и 0.065. Последнее значение соответствует максимальной величине константы скорости на ее зависимости от v .

Кинетику восстановления селена (IV) изучали при начальной концентрации селенистой кислоты 1.0 ммоль/л в термостатируемом режиме (20°C) на спектрофотометре “Specord M-40” путем регистрации изменения оптической плотности растворов при длине волны 320 нм. Величина pH растворов реакционной массы составляла 3.1–3.3. Типичная кинетическая кривая зависимости оптической плотности от времени приведена для системы ОЭЦ–нано-а-Se⁰–вода на рис. 1 и соот-

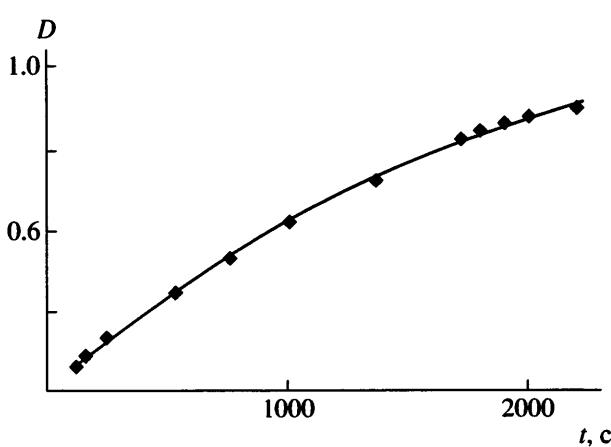


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от времени для системы ОЭЦ–нано-а-Se⁰–вода.

ветствует первому порядку реакции для растворов изученных наноструктур. Величины константы скорости реакции образования нанокомпозитов k^* , рассчитанные по методу Гуггенгейма [11], приведены в таблице. Расчет k^* выполняли по формуле

$$k^* = \ln(D_k/(D_k - D_i))/t_i,$$

где D_k – оптическая плотность, характеризующая конец процесса, D_i – оптическая плотность в данный момент времени t_i . Условия проведения реакции формирования нано- α -Se⁰ в растворе полимера выдерживались постоянными: на изменение величины k^* оказывало влияние лишь структура полимерной матрицы, стабилизирующей образующийся нано- α -Se⁰.

Вискозиметрические измерения выполняли на капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения воды $t = 120.0 \pm 0.2$ с при 21°C.

Методом упругого (статического) рассеяния света в водных растворах [12] определяли 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 для производных целлюлозы и образуемых ими наноструктур вычисляли количество N^* адсорбированных макромолекул на поверхности нано- α -Se⁰. Значения M_w^* , N^* , R_g^* и A_2^* представлены в таблице. Для определения приведенной интенсивности рассеяния растворов R_θ использовали фотогониодиффузометр “Fica”. Длина волны падающего вертикально поляризованного света $\lambda = 546.1$ нм. Измерения проводили в интервале углов рассеяния $\theta = 30^\circ\text{--}150^\circ$. Растворы очищены путем пропускания их через миллипору (Millex-HV) диаметром 0.45 мкм. Значения инкремента показателя преломления dn/dc получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23: $dn/dc = 0.149$ для системы ОЭЦ–нано- α -Se⁰–вода, 0.200 для МЦ–нано- α -Se⁰–вода и 0.218 для КМЦ–нано- α -Se⁰–вода.

Обработку экспериментальных данных светорассеяния для растворов наноструктур осуществляли методом Зимма путем двойной экстраполяции (к $c = 0$ и $\theta = 0$) зависимости Kc/R_θ от

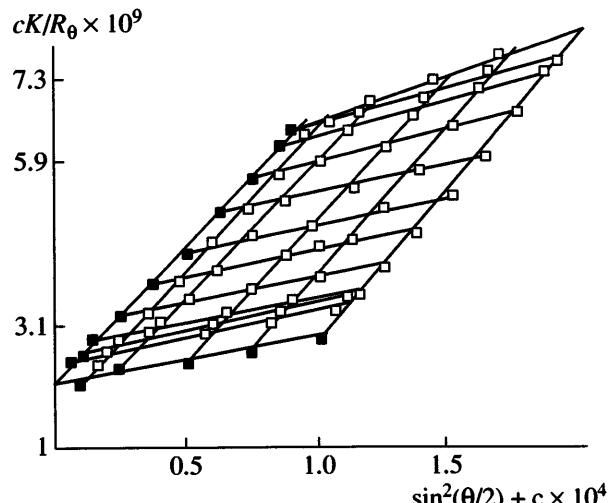


Рис. 2. Диаграмма Зимма для растворов наноструктур ОЭЦ на наночастицах селена при массовом соотношении селен : ОЭЦ = 0.1.

$\sin^2(\theta/2) + kc$ (K – калибровочная константа, k – численная константа). В качестве примера на рис. 2 представлена диаграмма Зимма для растворов наноструктур ОЭЦ на наночастицах селена при массовом соотношении селен : ОЭЦ = 0.1.

На основании данных по M_w^* и среднеквадратичным радиусам инерции по формуле

$$\Phi^* = 3M_w^*/4\pi N_a R_{\text{сф}}^3, \quad (1)$$

определяли величины средней плотности наноструктур, где $R_{\text{сф}} = 1.29R_g^*$ [13]. Значения Φ^* приведены в таблице.

Методом квазиупругого (динамического) светорассеяния [14] определяли средние гидродинамические размеры наноструктур R_h^* (таблица). По соотношению экспериментальных величин R_g^* и R_h^* находили значение конформационно-структурного параметра ρ^* (таблица) [15–18].

Оптическая часть установки для измерения динамического рассеяния света укомплектована гониометром ALV-SP (Германия) (источник света – гелий-неоновый лазер Spectra-Physics с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, мощностью ~20 мВт). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photo Corr-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 ДЛП в потоке [19] по характеру градиентной зависимости величины ДЛП Δn оценивали молекулярную дисперсность растворов образующихся наноструктур. При этом величину Δn определяли в зависимости от градиента скорости вращения ротора g и концентрации c раствора, при этом соотношение полимер : селен в системе оставалось неизменным. 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 выполняли при терmostатировании при 21°C. Для градуировки установки применяли фенилэтиловый спирт, который обладает значительным ДЛП ($\Delta n/g = 17 \times 10^{-12}$), а также – систему полистирол–бromoформ. Погрешность определения характеристической величины ДЛП $[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n/gc\eta_0)$ не превышала 10% (η_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 [19]. 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 p соотношением

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

Здесь n_s – показатель преломления растворителя, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, $f(p)$ – табулированная функция отношения осей жесткого эллипсоида, аппроксимирующего частицу [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При восстановлении селенистой кислоты аскорбиновой кислотой константа скорости первого порядка по селенистой кислоте $k^* = 1.6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а в присутствии полимерного стабилизатора она снизилась до $0.4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (ОЭЦ, $v = 0.1$), $0.3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (ОЭЦ, $v = 0.065$), $0.5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (МЦ) и $0.2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (КМЦ) (таблица). Без полимерного стабилизатора наночастицы селена оказались агрегативно неустойчивыми и через 3–4 суток образовывали конгломераты, которые выпадали в осадок. В случае полимер-стабилизованных частиц нано- $a\text{-Se}^0$ их агрегативная устойчивость сохранялась не менее двух месяцев.

О сохранении молекулярно-дисперсного состояния растворов наноструктур во всем изученном диапазоне концентраций полимера и селена свидетельствует и характер градиентных зависимостей величины ДЛП Δn [19]: во всех случаях – это прямые, проходящие через начало координат. Независимую информацию о состоянии растворов дают данные по статическому светорассеянию. Второй вириальный коэффициент A_2^* для всех исследованных систем полимер–нано- $a\text{-Se}^0$ –вода при $v = 0.1$ очень мал и составляет $(0\text{--}0.3) \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль/г}^2$ (таблица), характеризуя термодинамическое состояние растворов как близкое к идеальному. При $v = 0.065$ раствор наноструктур на основе ОЭЦ является хорошим: $A_2^* = 1.3 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль/г}^2$ (таблица). Вероятно, наночастицы селена в отношении полимера работают как осадитель – при увеличении концентрации селена в водном растворе полимера термодинамическое состояние системы ухудшается, приближаясь в условиях полного насыщения адсорбционной емкости наночастиц ($v = 0.1$) к идеальному состоянию. Таким образом, в системах производные целлюлозы–нано- $a\text{-Se}^0$ –вода образуются агрегативно устойчивые адсорбаты макромолекул на наночастицах селена.

Изучение вязкости водных растворов исходных полимеров и сформировавшихся наноструктур показало, что при переходе от системы полимер–вода к системе полимер–нано- $a\text{-Se}^0$ –вода величина характеристической вязкости ($[\eta]$ и $[\eta]^*$) во всех рассматриваемых случаях уменьшается (таблица, рис. 3). Однако при этом, по данным статического рассеяния, величина ММ возрастает

ет в 200–3200 раз, т.е. на поверхности наноселена адсорбируются $N^* = 200$ –3200 молекул полимера (таблица). Учитывая последнее, можно заключить, что наблюдаемое уменьшение характеристической вязкости обусловлено изменением плотности и формы растворенных объектов.

Этот вывод подтверждается прямыми измерениями размеров частиц методами светорассеяния. Как видно из таблицы, величины R_g^* и R_h^* для наноструктур в области $v = 0.065$ –0.1 не зависят от содержания селена в растворе и составляют соответственно 50–87 нм и 100–147 нм (таблица). При этом конформационно-структурный параметр $\rho^* = R_g^*/R_h^*$ для КМЦ приближается к единице ($\rho^* = 0.9$), как и в работах [3–8] для селен-полимерных наноструктур. Данный факт свидетельствует о сферической форме образующихся наноструктур [15–18]. Для наноструктур на основе ОЭЦ ($v = 0.065$ и 0.1) и МЦ ситуация сильно отличается: величины параметра ρ^* аномально малы и составляют соответственно 0.6 и 0.5. Такие значения ρ^* , вероятно, обусловлены сильным уменьшением плотности наноструктуры от центра к периферии [20]. Однако остается непонятным, почему данный эффект наблюдается только для этих систем. Можно было бы его связать с высокой жесткостью макромолекул МЦ и ОЭЦ, но жесткость КМЦ еще выше.

Расчет средней плотности Φ^* по формуле (1) показал, что во всех случаях формируются наноструктуры, плотность (таблица) которых на два порядка превосходит соответствующую характеристику для полимерного клубка [19]. При этом для “аномальных” наноструктур (с низкими значениями параметра $\rho^* = 0.5$ –0.6) на основе ОЭЦ ($v = 0.1$) и МЦ средние значения плотности близки и существенно превосходят величину Φ^* для “классической” наноструктуры на КМЦ ($\rho^* \sim 1$). Кроме того, на примере системы ОЭЦ–нано- a-Se^0 –вода видно, что величина Φ^* существенно возрастает с увеличением содержания селена в растворе.

Информацию о форме и структуре “аномальных” систем (ОЭЦ–нано- a-Se^0 и МЦ–нано- a-Se^0 в воде) 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:

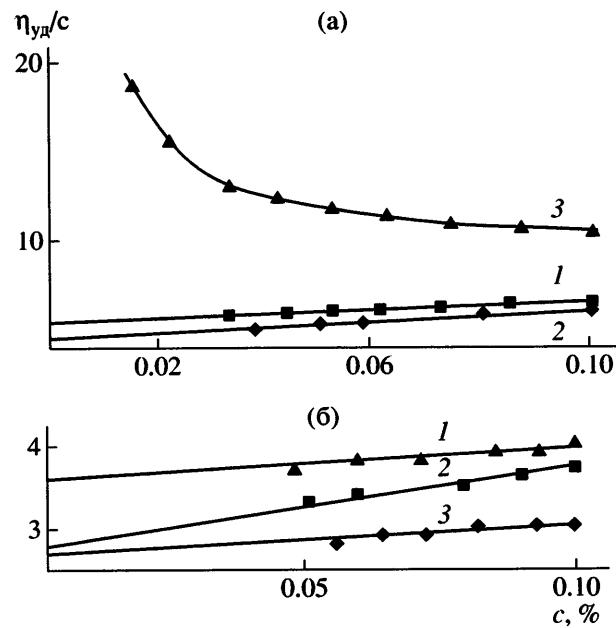


Рис. 3. Концентрационные зависимости приведенной вязкости для систем полимер–вода (а) и полимер–нано- a-Se^0 –вода при $v = 0.1$ (б). 1 – ОЭЦ, 2 – МЦ, 3 – КМЦ.

$p^* = 1.4$ (для ОЭЦ при $v = 0.1$), 1.5 (для ОЭЦ при $v = 0.065$) и 1.45 (для МЦ). Отметим, что в водных средах макромолекулы использованных производных целлюлозы имеют конформацию гауссова клубка [9]. С другой стороны, полученные значения p^* несколько превышают величины p^* для сферы. Это и понятно. Во-первых, вероятно, следует принимать во внимание повышенную равновесную жесткость макромолекул ОЭЦ (величина сегмента Куна $A = 15$ нм [9]) и МЦ ($A = 30$ нм [10]). Если учесть вклад полной сегментной анизотропии $[n]_{fs} + [n]_e$, то фактическая величина параметра p^* окажется заметно меньше и еще ближе к единице. Во-вторых, в явлении ДЛП может иметь место деформация крупных частиц в градиенте потока, при этом она тем ярче выражена, чем больше ММ растворенных объектов и чем ниже их плотность [9, 19]. Таким образом, все рассмотренные наноструктуры имеют или сферическую форму, или их форма очень слабо отличается от таковой.

С целью определения радиуса наночастиц селена, находящихся в ядре наноструктуры, водный раствор ОЭЦ–нано- a-Se^0 ($v = 0.1$) был высущен лиофильно, и сухой продукт в таблетированном виде исследован методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Экспериментально ус-

тановлено, что радиус наночастиц селена сферической формы в моноядернойnanoструктуре составил $R_g^3 = 15 \pm 3$ нм. Зная величины M_w^* nanoструктур, содержание селена в растворе v и плотность аморфного селена $\rho = 4.26$ г/см³ [21] для сферических nanoструктур, можно оценить радиус селенового ядра. Расчеты привели к следующим значениям: $R_g^p = 16$ нм (для ОЭЦ при $v = 0.1$), 7 нм (для ОЭЦ при $v = 0.065$) и 10 нм (для КМЦ и МЦ). Таким образом, в водном растворе толщина полимерной оболочки ΔR_p на частицах nano-a-Se⁰ составляет около 40 нм для МЦ и 70–80 нм в остальных случаях. Прежде всего подчеркнем, что совпадение расчетного R_g^p и экспериментального R_g^3 значений радиуса наночастицы служит косвенным подтверждением аморфного состояния селена внутри ядра nanoструктуры. Важно также и то, что для всех исследованных систем контурная длина макромолекул существенно (практически на порядок) превышает ΔR_p , что позволяет говорить о моноядерном строении изученных nanoструктур. Наконец, отметим, что значения R_g^p для “аномальной” nanoструктуры на МЦ и “классической” nanoструктуры на КМЦ совпадают. По-видимому, аномально низкие величины ρ^* для сферических nanoструктур на основе ОЭЦ и МЦ обусловлены особенностями конфигурации полимерной фазы в этих случаях.

На основании соотношения [22]

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

которое применимо в области устойчивых дисперсий для сферических nanoструктур произвольной морфологии, были получены значения свободной энергии ΔG^* 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 для жесткоцепных молекул ОЭЦ, МЦ и КМЦ при определенной скорости восстановления ионного селена в растворе полимера величина ΔG^* практически не зависит от строения мономерного звена полимерной матрицы. Кроме того, в области $v = 0.065$ –0.1 значение ΔG^* не зависит и от массово-

го соотношения селен : полимер. Ввиду того, что величина свободной энергии определяется прежде всего типом и силой нековалентного взаимодействия макромолекула–наночастица [8] можно предположить, что во всех рассмотренных случаях основным фактором связывания являются гидрофобные взаимодействия неполярных фрагментов макромолекул производных целлюлозы с на-носеленом².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что во всех исследованных системах обнаружен эффект адсорбции значительного числа макромолекул производных целлюлозы на наночастицах селена с формированием сверхвысокомолекулярных плотно упакованных nanoструктур практически сферической формы. Образующиеся адсорбаты макромолекул на наночастицах селена являются агрегативно устойчивыми.

Увеличение массовой доли селена в растворе сопровождается существенным ростом ММ nanoструктур, при этом величина радиуса инерции R_g^* , гидродинамического радиуса R_h^* и степени асимметрии формы частиц p^* практически не зависят от концентрации селена в водном растворе. С другой стороны, средняя плотность nanoструктур Φ^* меняется с концентрацией селена в растворе (Φ^* возрастает с увеличением v) и природой полимерной матрицы: nanoструктуры на основе ОЭЦ и МЦ существенно более плотные, чем на основе КМЦ.

Из совокупности представленных данных можно сделать вывод, что при одной и той же гидрофобной природе адсорбции жесткоцепных макромолекул производных целлюлозы на наночастицах селена могут сформироваться топологически различные типы морфологии nanoструктур с различающейся плотностью.

² При pH растворов реакционной массы, равном 3.1–3.3, диссоциация слабокислых карбоксильных групп КМЦ не происходит, и, следовательно, электростатические взаимодействия не проявляются. Это подтверждает и линейный характер концентрационной зависимости приведенной вязкости (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Научно-частицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D., Bao Y.P. // Biofactors. 2001. V. 15. № 1. P. 27.
3. Копейкин В.В., Валуева С.В., Киннер А.И., Боровикова Л.Н., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 615.
4. Копейкин В.В., Валуева С.В., Киннер А.И., Филиппов А.П., Хлебосолова Е.Н., Боровикова Л.Н., Лаврентьев В.К. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 5. С. 847.
5. Копейкин В.В., Валуева С.В., Киннер 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.
6. Калинина Н.А., Силинская И.Г., Киннер А.И., Валуева С.В., Копейкин В.В., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1394.
7. Копейкин В.В., Валуева С.В., Киннер А.И., Филиппов А.П., Шишкина Г.В., Боровикова Л.Н., Румянцева Н.В., Назаркина Я.И., Лаврентьев В.К. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 5. С. 814.
8. Валуева С.В., Киннер А.И., Копейкин В.В., Боровикова Л.Н., Иванов Д.А., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 438.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. Magarik S.Ja., Valueva S.V., Volkov A.Ja., Korneeva E.V. // Abstrs book of 3 Int. Symp. "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems". St-Petersburg, 1999. P. 33.
11. Березин И.В., Колесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: МГУ, 1976.
12. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
13. Pogodina N.V., Tsvetkov N.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
14. Brown W. Dynamic Light Scattering: the Method and Some Application. Oxford: Clarondon Press, 1993.
15. Meewes M., Ricka J., De Silva M., Nuffengger R., Binkert Th. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
16. Nishio I., Shao Thang Sun, Swislow G., Tanaka T. // Nature. 1979. V. 281. № 5728. P. 208.
17. Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
18. Burchard B.W. Laser Light Scattering in Biochemistry / Ed. by Harding S.E., Satelle D.B., Bloomfield V.A. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1992.
19. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
20. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
21. Назаренко И.И. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971.
22. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.

Formation and Morphological Characteristics of Selenium-Containing Nanostructures Based on Rigid-Chain Cellulose Derivatives

S. V. Valueva, A. I. Kipper, V. V. Kopeikin, L. N. Borovikova, V. K. Lavrent'ev,
D. A. Ivanov, and A. P. Filippov

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

Abstract—Nanostructures arising from the reduction of ionic selenium by a selenite–ascorbate redox system in aqueous solutions of oxyethyl cellulose, methyl cellulose, and carboxymethyl cellulose have been studied by using a set of optical methods (flow birefringence and static and dynamic light scattering) and viscometry. The adsorption of a substantial amount of macromolecules (up to 3200) on selenium nanoparticles has been experimentally discovered. This effect leads to the formation of superhigh-molecular-mass spherical nanostructures with a high density of the polymer shell. The thermodynamic state of solutions of nanostructures has been characterized. In the region of occurrence of stable dispersions, the values of the free energy of macromolecule–selenium nanoparticle interaction have been calculated for polymer nanostructures. Radii of amorphous selenium nanoparticles occurring in the nuclei of nanostructures and the thickness of the polymer shell have been estimated. Given the fixed molecular mass and comparable rigidity of a polymer matrix, the structure of the monomer unit of the cellulose derivative defines the morphology of the nanostructure being formed.