

На правах рукописи

**Иванов Денис Александрович**

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР  
НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург  
2011

Работа выполнена на кафедре теоретической и прикладной химии  
факультета химии и экологии  
Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор  
**Новоселов Николай Петрович**

**Официальные оппоненты:**

Доктор химических наук, профессор  
**Пак Вячеслав Николаевич**

Доктор технических наук, профессор  
**Кириллов Вадим Васильевич**

**Ведущая организация:**

Учреждение Российской академии наук  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
г. Иваново

Защита состоится 23 декабря 2011 года в 12 часов на заседании диссертационного совета  
Д 212.236.03, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, 191186,  
Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного  
университета технологии и дизайна.

Автореферат разослан \_\_\_\_ ноября 2011 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Е.С. Сашина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время можно отметить постоянно растущий интерес исследователей к синтезу и изучению свойств наночастиц и наносистем. Этим исследованиям посвящено значительное число оригинальных статей и монографий. Очевидно, что в формировании полимерных наноструктур ключевую роль играют силы дальнего действия между наночастицами и макромолекулами, а также – между образующимися наноструктурами. Свойства наноструктур, не в последнюю очередь, зависят и от явлений на межфазовых поверхностях наночастица-полимер, наночастица – растворитель и полимер-растворитель. Существует также обратная связь: морфология полимерных наносистем определяет характер процессов формирования наноструктур. Эти факторы в значительной мере обуславливают уникальные свойства полимерных нанокомпозитов и, в конечном счете, их применение.

В отсутствие стабилизаторов наночастицы металлов и неметаллов в водных растворах агрегативно неустойчивы. Один из наиболее перспективных способов получения стабильных наночастиц металлов/неметаллов – восстановление их ионных форм в растворах полимеров. При этом в ходе псевдоматричного синтеза происходит взаимное “узнавание” макромолекул и формирующихся наночастиц, что обеспечивает контроль их размеров путем варьирования структуры и ММ полимеров.

Особый интерес представляют наночастицы селена, поскольку этот химический элемент имеет уникальные фотоэлектрические, полупроводниковые, каталитические и биологические свойства. Известно, что дефицит поступления селена в организм человека и животных вызывает одну из разновидностей гипомикроэлементоза, называемую гипоселенозом. Наибольшему риску развития гипоселенозов подвержены жители регионов с выраженным недостатком селена в почвах и продуктах питания. Наиболее ярким проявлением эндемического гипоселеноза является кэшаньская болезнь, получившая название от города Кэшань в провинции Хэйлунцзян на северо-востоке Китая. К другим эндемическим районам можно отнести Восточную Финляндию, Новую Зеландию, Беларусь, некоторые районы Украины, Ярославскую область, и некоторые районы северо-запада России.

С другой стороны, избыточное потребление селена может приводить к хроническим отравлениям, признаками которых могут являться затрудненное дыхание, нарушение движения и позы, протрация, диарея. Зачастую отравление может приводить к летальному исходу в течение нескольких часов.

В качестве потенциальных лекарственных средств были изучены различные неорганические и органические соединения селена, и было показано, что антиоксидантная и прооксидативная активности существенно зависят от формы селена.

При исследовании наночастиц элементарного селена, образующегося в результате жизнедеятельности некоторых бактерий, а также полученных восстановлением селенита натрия глютагином или аскорбиновой кислотой обнаружено, что они обладают крайне низкой антиоксидантной активностью, при этом образующиеся гидрозолы селена метастабильны и быстро агрегируют в водном растворе. Таким образом, элементарный селен, получаемый обычными биотехнологическими и химическими методами малоперспективен как компонент потенциальных лекарственных веществ.

**Цель и задачи работы.** Целью работы было определить влияние, которое различные факторы (например, молекулярная масса, жесткость полимера, соотношение реагентов в реакционной смеси, строение мономерного звена и проч.) оказывают на структурно-конформационные характеристики селеносодержащих наноструктур на основе водорастворимых полимеров.

В соответствии с поставленной целью требовалось решить следующие задачи:

- исследовать влияние молекулярной массы полимерной матрицы на структурно-конформационные характеристики селеносодержащих наноструктур при неизменном массовом соотношении селен:полимер в растворе;
- исследовать, какое влияние на характеристики наноструктур оказывает строение мономерного звена при фиксированной молекулярной массе и сопоставимой жесткости полимерной матрицы, и при неизменном массовом соотношении селен:полимер в растворе;

- исследовать влияние массового соотношения селен-полимер в растворе на структурно-конформационные характеристики наноструктур при использовании в качестве матрицы одного и того же полимера фиксированной ММ.

**Научная новизна.** Для всех исследованных систем установлен факт адсорбции значительного числа макромолекул на наночастицах селена с *формированием сверхвысокомолекулярных плотноупакованных наноструктур, форма которых близка к сферической*. Установлена направленность корреляции между величиной ММ полимера и средней плотностью наноструктуры, при этом более плотно упакованные наноструктуры обладают устойчивостью к воздействию гидродинамического поля. Обнаружено, что жесткоцепные макромолекулы производных целлюлозы на наночастицах селена могут сформировать различные типы наноструктур с локализацией полимерной фазы в коронарной области с различающейся плотностью. Показано, что увеличение массовой доли селена в растворе сопровождается существенным ростом ММ наноструктур и их средней плотности, при этом их размеры и форма практически не зависят от концентрации селена. Установлено, что массовое соотношение селен:полимер 0,1 является «особой точкой». Показано, что комплекс полимерный стабилизатор – наночастица селена, полученный в таких условиях, находится вблизи границы его термодинамической устойчивости.

**Практическая значимость.** Наночастицы аморфного селена (нано-a-Se<sup>0</sup>) с размерами 3 – 500 нм уже используются в качестве высокочувствительных биосенсоров для иммуноанализа и хроматографически мобильных аффинных реагентов. Даже при очень низких концентрациях селена в воде (0,005–0,1%) его частицы могут адсорбировать на поверхности антигены и антитела. Известно, что селен, входящий в состав пищевых продуктов, оказывает антибластическое действие, а между содержанием селена во внешней среде и частотой поражения населения злокачественными опухолями существует определенная зависимость. Известно также, что в условиях дефицита селена наблюдается развитие миокардиодистрофии, ишемической болезни сердца, инфаркта миокарда и хронического гепатита различной этимологии.

**Личный вклад автора** состоял в участии в формулировании целей и задач работы, непосредственном проведении экспериментов по статическому светорассеянию, вискозиметрии, части экспериментов по динамическому светорассеянию, и обработке результатов измерений. По итогам обсуждения полученных результатов с научным руководителем автором были сформулированы выводы и итоги работы.

**На защиту выносятся** результаты исследования структурно-конформационных характеристик селенсодержащих наноструктур на основе водорастворимых полимеров

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях, в числе которых: 40<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecules “World Polymer Congress MACRO 2004” (Paris, France, 2004), International Conference Dedicated to 50<sup>th</sup> Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) Russian Academy of Sciences “Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry” (Moscow, Russia, 2004), Санкт-Петербургская конференция молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2005), 5<sup>th</sup> International Symposium “Molecular Mobility and Order in Polymer Systems” (Saint-Petersburg, Russia, 2005), «Малый полимерном конгресс» (Москва, Россия, 2005), II Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2006), European Ceramic Society «Geometry, Information and Theoretical Crystallography of the Nanoworld» (Saint-Petersburg, 2007), Международная научная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (24-26 ноября 2008, СПб, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна).

**Публикации по теме диссертации.** Основные результаты работы изложены в 14 публикациях, в том числе 5 статей в российских журналах и 9 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа объемом 120 страниц машинописного текста состоит из введения, обзора литературы по теме диссертации, описания использованных экспериментальных методик, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы из 87 наименований. Содержит 47 рисунков и 5 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Введение

Во введении обоснована актуальность работы, ее научная новизна и практическая значимость. Приведены цели и задачи работы.

### Обзор литературных данных

Эта глава состоит из двух частей: «Физико-химические и биологические свойства селена» и «Свойства и особенности наноструктурированных материалов». В первой части дается представление о селене как химическом элементе, возможностях его технического применения, и о влиянии, которое дефицит или избыток селена оказывает на живые организмы. Отдельно рассмотрена биологическая активность селена в различных формах, в т. ч. его наночастиц в отсутствии полимерных стабилизаторов.

Во второй части приведена классификация наночастиц и описаны возможные способы их стабилизации. Особое внимание уделено возможным способам стабилизации наночастиц в растворах с использованием различных полимерных матриц, возможным вариантам морфологии получаемых наноструктур и их зависимости от типа стабилизирующих агентов и скорости восстановления.

### Объекты и методы исследования

Данная глава описывает использованные методы исследования и те полимеры, которые были использованы для стабилизации наночастиц селена. Дается представление о теоретических основах методов статического и динамического светорассеяния, двойного лучепреломления в потоке<sup>1</sup>, вискозиметрии и спектрофотометрии<sup>2</sup>. Приведены методы обработки и интерпретации полученных экспериментальных данных.

В качестве объектов исследования выступали селеносодержащие наноструктуры, полученные путем восстановления в воде селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в присутствии одного из следующих полимерных стабилизаторов:

1. Поли-N,N,N,N-триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата (ПДМАЭМ)
2. Оксигетилцеллюлозы (ОЭЦ).
3. Карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).
4. Метилцеллюлозы (МЦ).

Выбранная совокупность полимерных матриц (ПМ) и методов исследования позволила провести разностороннее исследование и оценку влияния различных факторов на процессы формирования и структурно-конформационные характеристики полимерных селеносодержащих наноструктур.

### Экспериментальная часть

Эта глава содержит описание постановки задачи, данные, полученные путем экспериментов и обсуждение результатов.

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность Валуевой С.В. за предоставленные результаты измерений ДЛП.

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность Валуевой С. В. и Боровиковой Л.Н. за предоставленные результаты спектрофотометрических измерений.

$M_w \times 10^{-6}$	$k^* \times 10^{-3}, c^{-1}$	$M_w^* \times 10^{-6}$	$N^*$	$A_2^* \times 10^4, \text{см}^3 \text{моль} / \text{г}^2$	$R_g^*, \text{нм}$	$R_h^*, \text{нм}$	$\rho^*$	$\Phi^*, \text{г} / \text{см}^3$	$[\eta]^* \times 10^8, \text{см}^4 \text{с}^2 / \text{г}^2$	$[\eta]^*, \text{дл} / \text{г}$	$\rho^*$
0,030		240	8000	0,1	65	65	1	0,20	0	0,5	1,0
0,095	0,37	100	1000	0,2	65	65	1	0,07	350	2,0	1,2
0,25	0,35	50	200	0,2	80	80	1	0,02	1400	4,0	1,8
4	0,37	40	10	0,2	70	70	1	0,02	1850	10	2,1
9		100	11	0,1	70	70	1	0,05	6000	12	2,1
10	0,36	50	5	0,2	65	65	1	0,04	6000	12	2,1
13		70	5	0,2	80	80	1	0,03	6000	12	2,1

Таблица 1. ММ ПДМАЭМ, константы скорости реакции  $k^*$  и структурно-конформационные характеристики селенсодержащих наноструктур на основе ПДМАЭМ при различных молекулярных массах полимерной матрицы  $M_w$ .

Система	$k^* \times 10^{-3}, c^{-1}$	$[\eta], \text{дл} / \text{г}$	$[\eta]^*, \text{дл} / \text{г}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w^* \times 10^{-6}$	$N^*$	$\Phi^*, \text{г} / \text{см}^3$	$A_2^* \times 10^4, \text{см}^3 \text{моль} / \text{г}^2$	$R_g^*, \text{нм}$	$R_h^*, \text{нм}$	$\rho^*$	$\rho^*$
ОЭЦ-вода		5,3		150								
ОЭЦ-нано-Se <sup>0</sup> -вода ( $v = 0,1$ )	0,4		3,6		480	3200	0,14	0	85	147	0,6	1,4
ОЭЦ-нано-Se <sup>0</sup> -вода ( $v = 0,065$ )	0,3				30	200	0,01	1,3	85	147	0,6	1,5
МЦ-вода		4,6		130								
МЦ-нано-Se <sup>0</sup> -вода ( $v = 0,1$ )	0,5		2,8		82	630	0,12	0,1	50	100	0,5	1,45
КМЦ-вода		>20		130								
КМЦ-нано-Se <sup>0</sup> -вода ( $v = 0,1$ )	0,2		2,7		148	1140	0,04	0,3	87	100	0,9	-

Таблица 2. Константы скорости реакции образования наноконкомпозитов  $k^*$ , молекулярно-конформационные характеристики производных целлюлозы и структурно-конформационные характеристики соответствующих селенсодержащих наноструктур.

$v$	$k^* \times 10^3, c^{-1}$	$M_w^* \times 10^{-6}$	$N^*$	$A_2^* \times 10^4, \text{см}^3 \text{моль} / \text{г}^2$	$R_g^*, \text{нм}$	$R_h^*, \text{нм}$	$\rho^*$	$\rho^*$	$\Phi^* \times 10^{-1}, \text{г} / \text{см}^3$
0	-	0,015	-	-	-	117	-	2,5	-
0,015	-	5,0	33	-0,5	112	205	0,6	-	0,01
0,025	0,3	6,0	40	-0,6	65	173	0,4	-	0,04
0,030	-	5,0	33	-3,0	62	163	0,4	-	0,04
0,040	-	4,4	29	-1,4	65	144	0,5	-	0,03
0,050	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
0,065	-	30	200	1,3	85	147	0,6	1,5	0,1
0,100	3,7	480	3200	0	85	147	0,6	1,4	1,4
0,150	4,0	60	400	1,2	50	136	0,4	1,2	0,9
0,200	5,4	45	300	-5,6	52	168	0,3	1,0	0,7

Таблица 3. Константы скорости реакции  $k^*$  и структурно-конформационные характеристики селенсодержащих наноструктур на основе ОЭЦ при различных массовых соотношениях селен:полимер в растворе  $v$ .

$v$	$k^* \times 10^3, \text{с}^{-1}$	$M_w^* \times 10^{-6}$	$N^*$	$A_2^* \times 10^4, \text{см}^3 \text{моль} / \text{г}^2$	$R_g^*, \text{нм}$	$R_h^*, \text{нм}$	$\rho^*$	$P^*$	$\Phi^*, \text{г} / \text{см}^3$
0,025	0,5	45	265	4,4	55	52	~1	~1,4	0,05
0,050	0,5	24	141	0	45	43			0,05
0,100	0,5	90	530	0	70	70			0,05
0,150	2,5	47	276	0	60	58			0,04
0,200	1,3	14	82	0,5	40	37			0,04

Таблица 4. Константы скорости реакции  $k^*$  и структурно-конформационные характеристики селенсодержащих наноструктур на основе ПДМАЭМ при различных массовых соотношения селен:полимер в растворе  $v$

### Обсуждение результатов измерений.

#### 1. Влияние молекулярной массы полимерной матрицы на морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур

По данным статического рассеяния света величина молекулярной массы при переходе от системы поликатион-вода к системе поликатион-нано-Se<sup>0</sup>-вода в зависимости от  $M_w$  возрастает в 5 - 8000 раз, т.е. на поверхности нано-Se<sup>0</sup> адсорбировано соответственно  $N = 5 - 8000$  молекул полимера (таблица 1).

Второй вириальный коэффициент  $A_2^*$  для системы поликатион-нано-Se<sup>0</sup>-вода при всех значениях  $M_w$  очень мал и составляет  $(0,1 - 0,2) \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{моль} / \text{г}^2$ , характеризую термодинамическое состояние раствора как близкое к идеальному. Важно подчеркнуть, что величина  $A_2^*$  практически не зависит от молекулярной массы полимера и наноструктуры (таблица 4), а для растворов изолированных макромолекул обычно  $A_2 \sim 1/M_w$ .

Величины  $R_g^*$  и  $R_h^*$  для наноструктур во всем исследованном диапазоне  $M_w$  практически не зависят от ММ полимерной матрицы (рис. 1) и составляют 65 - 80 нм (таблица 1).

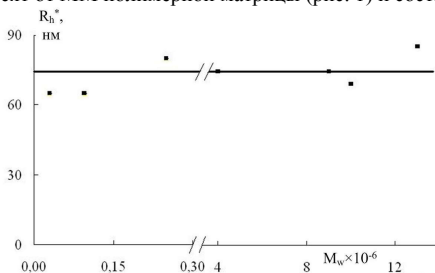


Рис. 1. Зависимость гидродинамических размеров  $R_h^*$  селенсодержащих наноструктур на основе ПДМАЭМ от ММ полимерной матрицы.

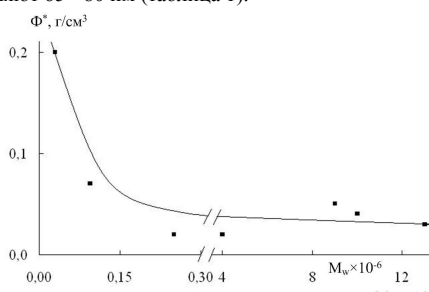


Рис. 2. Зависимость средней плотности селенсодержащих наноструктур на основе ПДМАЭМ  $\Phi^*$  от ММ полимерной матрицы.

Для всех значений  $M_w$  величина среднеквадратичного радиуса инерции  $R_g^*$  наноструктуры совпадает с величиной гидродинамического радиуса  $R_h^*$ , т. е.  $\rho^* = R_g^*/R_h^* = 1$ , что свидетельствует о сферической форме образующихся наноструктур.

Расчет средней плотности наноструктур  $\Phi^*$  по формуле:

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

где  $R_{cf} = 1,29 R_g^*$

показал, что в области относительно коротких полимерных цепей ( $M_w < 2,5 \times 10^5$ ) формируются очень плотные наноструктуры, а для  $M_w \geq 2,5 \times 10^5$  плотность наноструктур, хотя значительно превосходит плотность полимерного клубка, но меньше чем для коротких цепей (таблица 1; рис.

2). Уже это позволяет предположить существование двух различных типов морфологии исследованных наноструктур с локализацией в коронарной области: коротких плотно упакованных ( $\Phi^* > 0,05 \text{ г/см}^3$ ) и длинных менее плотно упакованных полимерных цепей ( $\Phi^* \leq 0,05 \text{ г/см}^3$ ).

Кроме того, обнаружена зависимость величины характеристической вязкости  $[\eta]^*$  наноструктур от ММ полимерной матрицы (таблица 1, рис. 4).

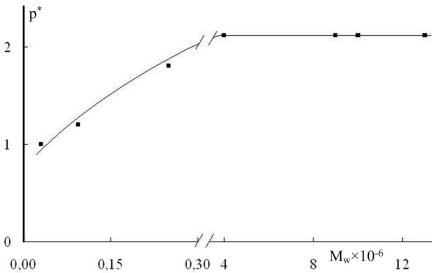


Рис. 3. Зависимость параметра асимметрии формы  $p^*$  селенсодержащих наноструктур на основе ПДМАЭМ от ММ полимерной матрицы.

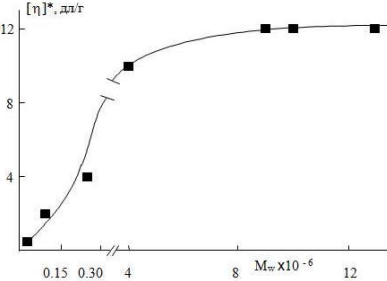


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости селенсодержащих наноструктур на основе ПДМАЭМ  $[\eta]^*$  от ММ полимерной матрицы.

Обращает на себя внимание тот факт, что данные по  $[\eta]^*$  противоречат результатам исследования величин  $R_g^*$  и  $R_h^*$ . Объяснить это можно тем, что значение  $[\eta]^*$  определяется не только гидродинамическими размерами растворенных частиц, но зависит и от степени асимметрии формы частиц  $p^*$ .

Величину параметра  $p^*$  для исследованных наноструктур можно оценить по значениям характеристической величины ДЛП  $[n]^*$  (таблица 1). В приближении  $[n]^* \sim [n]_f^*$  (в частности, справедливо для водных растворов ПДМАЭМ) на основании соотношения

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

где  $\rho$  – плотность сухого полимера,  $f(p)$  – табулированная функция отношения осей молекулярного эллипсоида, расчет величин параметра  $p^*$  показал, что в области ММ полимера  $M_w < 2,5 \times 10^5$  форма наноструктур близка к сферической  $p^* = 1 - 1,2$ , а при  $M_w \geq 2,5 \times 10^5$  параметр  $p^* = 1,8 - 2,1$  (таблица 1; рис. 3). Зависимость  $p^*(M_w)$  (рис. 3) коррелирует с зависимостью  $[\eta]^*(M_w)$  (рис. 4).

Однако наблюдается существенное различие в поведении конформационных параметров  $p^*$  и  $p^*$  (таблица 1): по данным светорассеяния, форма наноструктур близка к сферической во всем исследованном интервале ММ, а динамооптические и вискозиметрические эксперименты обнаружили изменение формы от сферической с  $p^* = 1$  до вытянутой с  $p^* \approx 2$ . Поскольку изменение формы наноструктур, образованных длинными относительно неплотно упакованными полимерными цепями, наблюдается только при использовании градиентных методов (вискозиметрия и, особенно, ДЛП), можно предположить, что такие наноструктуры деформируются в потоке раствора. В то же время наноструктуры, образованные короткими полимерными цепями ( $M_w < 2,5 \times 10^5$ ), проявляют устойчивость к воздействию гидродинамического поля. Такое поведение согласуется с данными по их средней плотности  $\Phi^*$  и с предположением об изменении морфологии наноструктур при вариации ММ полимерной матрицы.



## 2. Изучение процессов формирования и морфологических характеристик селен-содержащих наноструктур на основе жесткоцепных молекул производных целлюлозы.

При восстановлении селенистой кислоты аскорбиновой кислотой константа скорости первого порядка по селенистой кислоте составила  $k^* = 1,6 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ , а в присутствии полимерного стабилизатора она снизилась до  $k^* = 0,4 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (ОЭЦ,  $\nu = 0,1$ ),  $k^* = 0,3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (ОЭЦ,  $\nu = 0,065$ ),  $k^* = 0,5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (МЦ) и  $k^* = 0,2 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (КМЦ) (таблица 2). Без полимерного стабилизатора наночастицы селена оказались агрегативно неустойчивыми и через 3–4 суток образовывали конгломераты, которые выпадали в осадок. В случае полимер-стабилизированных частиц нано-а-Se<sup>0</sup> их агрегативная устойчивость сохранялась не менее 2 месяцев.

Независимую информацию о состоянии растворов дают данные по статическому светорассеянию. Второй вириальный коэффициент  $A_2$  для всех исследованных систем полимер – нано-а-Se<sup>0</sup> – вода при  $\nu = 0,1$  очень мал и составляет  $(0 - 0,3) \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль} / \text{г}^2$  (таблица 2), характеризуя термодинамическое состояние растворов как близкое к идеальному. При соотношении полимер:селен  $\nu = 0,065$  раствор наноструктур на основе ОЭЦ является хорошим:  $A_2^* = 1,3 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль} / \text{г}^2$  (таблица 2). То есть, 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 ( $\nu = 0,1$ ) к идеальному состоянию. Таким образом, в системах производные целлюлозы-нано-а-Se<sup>0</sup>-вода образуются агрегативно устойчивые адсорбаты макромолекул полимера на наночастицах селена.

Изучение вязкости водных растворов исходных полимеров и сформировавшихся наноструктур показало, что при переходе от системы полимер-вода к системе полимер-нано-а-Se<sup>0</sup>-вода величина характеристической вязкости ( $[\eta]$  и  $[\eta]^*$ ) во всех рассматриваемых случаях уменьшается (таблица 2).

Однако при этом, по данным статического рассеяния, величина ММ возрастает в 200 – 3200 раз, т. е. на поверхности наночастицы селена адсорбировано  $N^* = 200 - 3200$  молекул полимера (таблица 2). Учитывая последнее, можно заключить, что наблюдаемое уменьшение характеристической вязкости обусловлено изменением плотности и формы растворенных объектов.

Этот вывод подтверждается прямыми измерениями размеров части методами светорассеяния. Как видно из таблицы 2, величины  $R_g^*$  и  $R_h^*$  для наноструктур в области  $\nu = 0,065 - 0,1$  не зависят от содержания селена в растворе и составляют соответственно 50 – 87 нм и 100 – 147 нм. При этом конформационно-структурный параметр  $\rho^* = R_g^*/R_h^*$  для КМЦ приближается к 1 ( $\rho^* = 0,9$ ). Это свидетельствует о сферической форме образующихся наноструктур. Для наноструктур на основе ОЭЦ ( $\nu = 0,065$  и 0,1) и МЦ ситуация сильно отличается: величины параметра  $\rho^*$  аномально малы и составляют соответственно  $\rho^* = 0,6$  и 0,5. Такие значения  $\rho^*$ , вероятно, обусловлены сильным уменьшением плотности наноструктуры от центра к периферии.

Расчет средней плотности  $\Phi^*$  по формуле (1) показал, что во всех случаях формируются наноструктуры, плотность (таблица 2) которых значительно (на два-три порядка) превосходит соответствующую характеристику для полимерного клубка. Причем, для «аномальных» наноструктур (с низкими значениями параметра  $\rho^* = 0,5 - 0,6$ ) на основе ОЭЦ ( $\nu = 0,1$ ) и МЦ средние плотности близки и существенно превосходят величину  $\Phi^*$  для «классической» наноструктуры на основе КМЦ ( $\rho^* \sim 1$ ). Кроме того, на примере системы ОЭЦ – нано-а-Se<sup>0</sup> – вода видно, что величина  $\Phi^*$  существенно возрастает с увеличением содержания селена в растворе.

Информацию о форме и структуре «аномальных» систем (ОЭЦ-нано-а-Se<sup>0</sup> и МЦ-нано-а-Se<sup>0</sup> 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:  $p^* = 1,4$  (для ОЭЦ при  $\nu = 0,1$ ), 1,5 (для ОЭЦ при  $\nu = 0,065$ ) и 1,45 (для МЦ). Отметим, что в водных средах макромолекулы использованных производных целлюлозы имеют конформацию гауссова клубка ( $p \sim 2 - 2,5$ ). С другой стороны, полученные значения  $p^*$  несколько превышают величины  $p^*$  для сферы. Вероятно, во-первых, следует принимать во внимание повышенную равновесную жесткость макромолекул ОЭЦ (величина сегмента Куна  $A = 15$  нм) и МЦ ( $A = 30$  нм); если учесть вклад полной сегментной анизотропии  $[n]_{\text{вс}} + [n]_c$ , то фактическая величина параметра  $p^*$

окажется заметно меньше и еще ближе к 1. 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. Таким образом, все рассмотренные наноструктуры имеют или сферическую форму, или их форма очень слабо отличается от таковой.

### 3. Исследование процесса самоорганизации и зависимости морфологических характеристик селеносодержащих наноструктур на основе оксиэтилцеллюлозы от массового соотношения селен:полимер в растворе.

Результаты измерений статического светорассеяния указывают на то, что во всех системах образовались селен-содержащие наноструктуры ОЭЦ. Молекулярная масса растворенных частиц после восстановления составила от 4,4 до 480 миллионов, что соответствует адсорбции на одной наночастице от 30 до 3200 молекул ОЭЦ в зависимости от  $v$ . Максимальное значение молекулярной массы наноструктур, и, соответственно, максимальное значение числа адсорбированных на наночастице макромолекул, достигалось при  $v = 0,1$  (рис. 7, кривая 2 и рис. 8, кривая 2, таблица 3). Это может служить подтверждением высказанного ранее предположения о том, что данное массовое соотношение селен:полимер соответствует насыщению адсорбционной емкости наночастицы аморфного селена.

Данные статического светорассеяния позволяют также судить о термодинамическом состоянии растворов наноструктур по величине второго вириального коэффициента  $A_2^*$ . Оказалось, что его величина очень сильно изменяется при переходе от одного значения  $v$  к другому. Следует отметить тот факт, что при  $v = 0,1$  значение  $A_2^* = 0$  (что является точкой локального минимума на зависимости второго вириального коэффициента  $A_2^*$  от массового соотношения селен:полимер в растворе  $v$ ) – это характеризует раствор наноструктур как идеальный (рис. 11 кривая 2, таблица 3).

Как видно из таблицы 3, при низких значениях  $v$  гидродинамический радиус  $R_h^*$  (рис. 10, кривая 2) и среднеквадратичный радиус инерции  $R_g^*$  (рис. 9, кривая 2) наноструктур максимальны, повторно максимум на зависимости  $R_g^*(v)$  достигается при  $v = 0,065 - 0,1$ , и после этого размеры наноструктур вновь убывают.

Представление о форме наноструктур можно получить, сопоставляя значения величин  $R_g^*$  и  $R_h^*$ . Структурно-конформационный параметр  $\rho^* = R_g^*/R_h^*$  также достигает своего максимального значения  $\rho^* = 0,6$  при  $v = 0,065 - 0,1$ , и это значение с определенным допущением можно считать соответствующим форме, близкой к сферической (рис. 5).

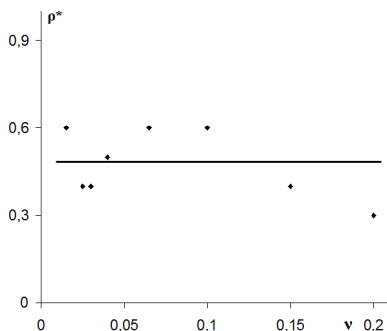


Рис. 5. Зависимость конформационно-структурного параметра наноструктур  $\rho^*$  от массового соотношения селен : полимер в растворе  $v$  для систем ОЭЦ-нано-Se<sup>0</sup>-вода.

Во всем же диапазоне  $0,015 < v < 0,065$  и  $v > 0,1$  значения структурно-конформационного параметра  $\rho^*$  являются аномально низкими, характерными для структур, у которых практически вся масса сосредоточена в центре.

Интересно сопоставить полученные данные с результатами расчета значений средней плотности наноструктур  $\Phi^*$  по формуле (1). Уже это позволяет предположить существование двух различных типов морфологии исследованных наноструктур с локализацией в коронарной области: коротких плотно упакованных ( $\Phi^* > 0,05 \text{ г/см}^3$ ) и длинных менее плотно упакованных полимерных цепей ( $\Phi^* \leq 0,05 \text{ г/см}^3$ ).

Кроме того, обнаружена зависимость величины характеристической вязкости  $[\eta]^*$  наноструктур от ММ полимерной матрицы (таблица 1).. Согласно полученным данным, во всех случаях формируются наноструктуры, плотность которых значительно (на один – три порядка) превосходит соответствующую характеристику для полимерного клубка (таблица 3, рис. 12, кривая 2).

Получается, что максимальная плотность достигается при  $v = 0,1$ , а затем, с ростом  $v$ , опять убывает, что может служить косвенным доказательством того, что данное массовое соотношение селен:полимер соответствует насыщению адсорбционной емкости наночастиц аморфного селена.

Непосредственную информацию о форме наноструктур можно получить, анализируя данные по ДЛП. В приближении  $[n] \approx [n]_f$  расчет параметра формы  $p^*$  показал, что конформация наноструктур сильно отличается от гауссова клубка:  $p^* = 1 - 1,5$  (таблица 3). Отметим, что в водных средах макромолекулы ОЭЦ имеют конформацию гауссова клубка, что было подтверждено и нашими измерениями ( $p_{\text{ОЭЦ}} = 2,5$ , см. таблицу 3). С учетом повышенной равновесной жесткости макромолекул ОЭЦ (величина сегмента Куна  $A = 30 \text{ нм}$ ), фактическая величина параметра  $p^*$  окажется заметно меньше и еще ближе к 1. Таким образом, согласно данным по ДЛП, все рассмотренные наноструктуры имеют или сферическую форму, или их форма очень слабо отличается от такой.

#### 4. Морфологические характеристики селеносодержащих наноструктур на основе жесткоцепных молекул при неизменном массовом соотношении селен:полимер в растворе.

Было проведено сравнение структурно-конформационных характеристик селеносодержащих наноструктур на основе полимеров различной природы, при близких значениях молекулярной массы основы и одинаковых значениях массового соотношения селен:полимер в растворе. Для этого были сопоставлены и проанализированы результаты, полученные для полиэлектролита катионной природы (ПДМАЭМ с  $M_w = 170 \times 10^3$ ), полиэлектролита анионной природы (КМЦ с  $M_w = 130 \times 10^3$ ), и неионогенного полимера (ОЭЦ с  $M_w = 150 \times 10^3$ ) (см. таблицы 1 - 3). Все эти полимеры относятся к типичным жесткоцепным полимерам.

Для удобства сопоставления, все результаты собраны в одну таблицу 5. Как видно из данных, приведенных в ней, во всех случаях имеет место эффект адсорбции значительного числа  $N^*$  макромолекул полимера на наночастицах аморфного селена с формированием сверхвысокомолекулярных наноструктур. Наноструктуры с наибольшей молекулярной массой  $M_w^*$  и наибольшим количеством входящих в их состав макромолекул  $N^*$ , были получены с использованием в качестве полимерной матрицы ОЭЦ. При этом, среднеквадратичный радиус инерции наноструктур практически не зависел от типа полимерного стабилизатора ( $R_g^* \approx 70 - 87 \text{ нм}$ ), а это, в частности, обуславливает значительные различия в средней плотности наноструктур, рассчитываемой по формуле (1) (таблица 5).

Полимерная матрица	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w^* \times 10^{-6}$	$N^*$	$A_2^* \times 10^4, \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ г}^{-2}$	$R_g^*, \text{ нм}$	$R_h^*, \text{ нм}$	$\rho^*$	$p^*$	$\Phi^*, \text{ г/см}^3$
ОЭЦ	150	480	3200	0	85	147	0,6	1,4	0,14
КМЦ	130	148	1140	0,3	87	100	0,9	-	0,04
ПДМАЭМ	170	90	530	0	70	70	1	1,4	0,05

Таблица 5: Структурно-конформационные параметры нанокомпозитов ОЭЦ-нано- $\text{Se}^0$ , КМЦ-нано- $\text{Se}^0$  и ПДМАЭМ-нано- $\text{Se}^0$  при фиксированном массовом соотношении селен:полимер в растворе  $v = 0,1$ .

Как видно из таблицы 5, во всех описываемых случаях значение второго вириального коэффициента  $A_2^* \rightarrow 0$ , что позволяет охарактеризовать термодинамическое состояние всех растворов как идеальное.

Сопоставление значений величин среднеквадратичного радиуса инерции  $R_g^*$  и гидродинамического радиуса  $R_h^*$  (таблица 5) показывает, что при сопоставимых значениях  $R_g^*$ , для всех систем наблюдается значительное различие в значениях  $R_h^*$ . Таким образом, соотношение  $\rho^* = R_g^*/R_h^*$  для наноструктур, оказывается, в значительной мере определяется природой полимерной матрицы. Данный параметр, с одной стороны, позволяет оценить форму наноструктур, а с другой – качественно оценить их однородность, то есть распределение плотности. Если для КМЦ и ПДМАЭМ значение этого структурно-конформационного параметра близко к 1 (что позволяет охарактеризовать форму наноструктур как сферическую, а распределение плотности – как равномерное), то в случае ОЭЦ его значение, равное 0,6, указывает на то, что большая часть массы сосредоточена в центре наноструктуры.

Анализ данных по ДЛП и расчет параметра асимметрии формы  $p^*$  в приближении  $[n] \approx [n]_f$  для наноструктур на основе ОЭЦ и ПДМАЭМ показал, что конформация изученных наноструктур сильно отличается от гауссова клубка (для которого оно должно составлять  $p^* = 2,5$ ):  $p^* = 1,4$ , и приближается к сферической ( $p^* = 1$ ). С учетом повышенной равновесной жесткости макромолекул ОЭЦ и ПДМАЭМ, фактическая величина параметра  $p^*$  окажется еще ближе к 1. Таким образом, согласно данным по ДЛП, наноструктуры на основе этих полимеров имеют форму, близкую к сферической.

## 5. Самоорганизация и морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе жесткоцепных полимеров при различных значениях массового соотношения селен:полимер в растворе

По результатам изучения кинетики восстановления в системе полимер-нано-Se<sup>0</sup>-вода было показано, что с ростом  $v$  до 0,2 значение константы скорости реакции также растет для наноструктур на основе ОЭЦ (рис. 10, таблица 3). В случае наноструктур на основе ПДМАЭМ характер зависимости несколько иной (рис. 6, таблица 4): до  $v = 0,1$  значение  $k^*$  остается постоянным ( $k^* = 0,5$ ), затем оно резко возрастает до  $k^* = 2,5$  при  $v = 0,15$ , после чего вновь начинает снижаться.

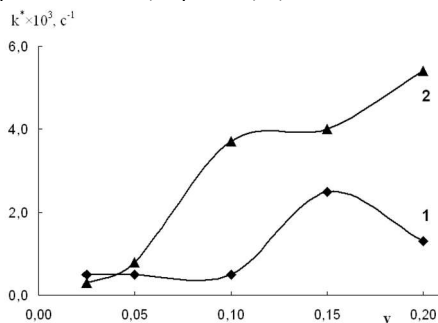


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции  $k^*$  от массового соотношения селен:полимер в растворе  $v$  для наноструктур на основе ПДМАЭМ (1) и ОЭЦ (2).

На основании результатов измерений статического светорассеяния можно сделать вывод о том, что во всех случаях имеет место эффект адсорбции значительного числа  $N^*$  макромолекул полимера на наночастицах аморфного селена с формированием сверхвысокомолекулярных наноструктур. Наноструктуры с наибольшей молекулярной массой  $M_w^*$  и наибольшим количеством входящих в их состав макромолекул  $N^*$ , были получены с использованием в качестве полимерной матрицы ОЭЦ (таблицы 3 и 4, рис. 7 и 8). Следует отметить, что максимальные значения

молекулярной массы и числа полимерных макромолекул в составе наноструктуры для обоих полимеров достигается при  $v = 0,1$ .

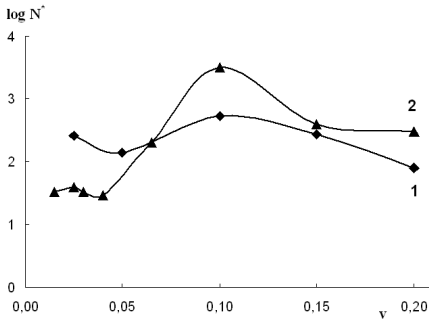


Рис. 7. Зависимость логарифма числа молекул полимера  $N^*$ , входящих в состав наноструктуры, от массового соотношения селен:полимер в растворе  $v$  для наноструктур на основе ПДМАЭМ (1) и ОЭЦ (2).

На рис. 9 представлены графики зависимости среднеквадратичных радиусов инерции наноструктур от  $v$ . И в этом случае следует отметить, что для обоих типов полимеров значение  $v = 0,1$  является точкой максимума.

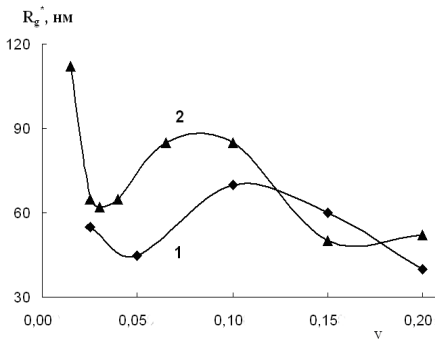


Рис. 9. Зависимость среднеквадратичных радиусов наноструктур от массового соотношения селен:полимер в растворе  $v$  для наноструктур на основе ПДМАЭМ (1) и ОЭЦ (2).

Метод статического светорассеяния также позволяет судить о термодинамическом состоянии растворов наноструктур по значению второго вириального коэффициента  $A_2^*$ . В случае ПДМАЭМ  $A_2^* \rightarrow 0$  во всех рассмотренных случаях, кроме самой низкой из изученных концентраций селена в растворе (таблица 4, рис. 11), что позволяет охарактеризовать термодинамическое состояние всех растворов как идеальное. В случае ОЭЦ, зависимость  $A_2^*(v)$  имеет значительно более сложный характер, но и для растворов этих наноструктур справедливо утверждение о том, что при  $v = 0,1$  их состояние является идеальным (таблица 3, рис. 11).

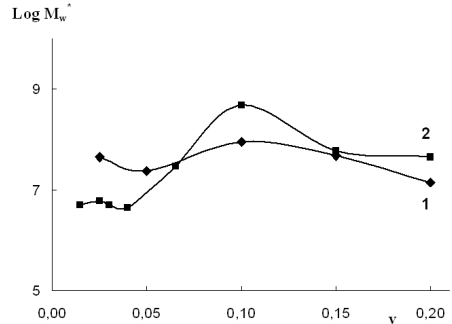


Рис. 8. Зависимость логарифма молекулярной массы наноструктуры  $M^*$  от массового соотношения селен:полимер в растворе  $v$  для наноструктур на основе ПДМАЭМ (1) и ОЭЦ (2).

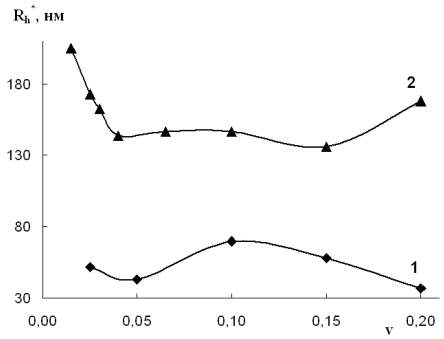


Рис. 10. Зависимость гидродинамических радиусов наноструктур от массового соотношения селен:полимер в растворе  $v$  для наноструктур на основе ПДМАЭМ (1) и ОЭЦ (2).

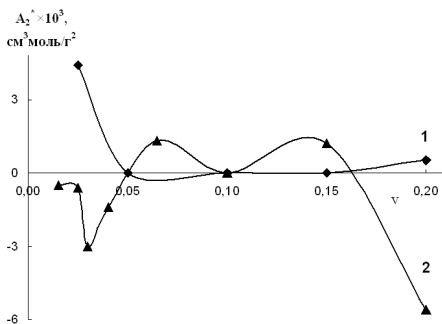


Рис. 11. Зависимость второго вириального коэффициента растворов наноструктур от массового соотношения селен:полимер в растворе  $\nu$  для наноструктур на основе ПДМАЭМ (1) и ОЭЦ (2).

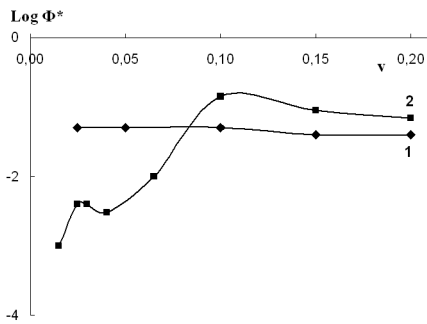


Рис. 12. Зависимость логарифма средней плотности наноструктур от массового соотношения селен:полимер в растворе  $\nu$  для наноструктур на основе ПДМАЭМ (1) и ОЭЦ (2).

Методом динамического светорассеяния были получены данные о гидродинамических размерах наноструктур  $R_h^*$  (таблицы 3 и 4, рис. 10)

Сопоставление значений величин  $R_g^*$  и  $R_h^*$  позволяет получить информацию о форме и морфологии наноструктур, исходя из значений параметра  $\rho^* = R_g^*/R_h^*$ . Исходя из полученных значений этого параметра, форма наноструктур ПДМАЭМ является сферической ( $\rho^* = 1$ ), в случае же ОЭЦ значения  $\rho^*$  оказываются аномально низкими, что позволяет утверждать о неравномерности распределения массы внутри наноструктуры, и о том, что ее центральная часть значительно превосходит по плотности периферийную.

По результатам статического светорассеяния, можно рассчитать значения средней плотности наноструктур по формуле (1) (таблицы 3 и 4, рис. 12). В случае ПДМАЭМ, плотность наноструктур не зависит от  $\nu$ , в случае же ОЭЦ, максимальное значение средней плотности достигается при  $\nu = 0,1$ .

Непосредственную информацию о форме наноструктур можно получить, анализируя данные по ДЛП. В приближении  $[\eta] \approx [\eta]_f$  расчет параметра асимметрии формы  $\rho^*$  показал, что конформация изученных наноструктур сильно отличается от гауссова клубка (для которого  $\rho^* = 2,5$ ):  $\rho^* = 1,4$  для наноструктур на основе ПДМАЭМ, и  $\rho^* = 1 - 1,5$  для наноструктур на основе ОЭЦ. С учетом повышенной равновесной жесткости макромолекул ОЭЦ и ПДМАЭМ, фактическая величина параметра  $\rho^*$  окажется еще ближе к 1. Таким образом, согласно данным по ДЛП, наноструктуры на основе этих полимеров имеют форму, близкую к сферической.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Для всех исследованных систем установлен факт адсорбции значительного числа макромолекул на наночастицах селена с формированием сверхвысокомолекулярных плотноупакованных наноструктур с формой близкой к сферической.
2. Установлена направленность корреляции между величиной ММ полимера и средней плотностью наноструктуры, при этом более плотно упакованные наноструктуры обладают устойчивостью к воздействию гидродинамического поля.
3. В системе с ионогенным полимерным стабилизатором зависимость константы скорости реакции  $k^*(\nu)$  имеет экстремальный вид, в то время как в системе с неионогенной полимерной матрицей наблюдается непрерывный рост величины  $k^*$  с ростом  $\nu$ . По-видимому, это может быть обусловлено различным характером стабилизации наночастиц селена: стерической (в случае ОЭЦ) и электростерической (в случае ПДМАЭМ).

4. Обнаружено, что жесткоцепные макромолекулы производных целлюлозы на наночастицах селена могут сформировать различные типы наноструктур с локализацией полимерной фазы в коронарной области с различающейся плотностью: наноструктуры на основе ОЭЦ и МЦ существенно более плотные, чем на основе КМЦ.
5. Установлено, что точка  $\nu = 0,1$  является «особой», так как она соответствует точке экстремума на зависимостях структурно-конформационных параметров от массового соотношения селен:полимер в растворе. Показано, что комплекс полимерный стабилизатор – наночастица селена, полученный в условиях  $\nu = 0,1$ , находится вблизи границы его термодинамической устойчивости ( $A_2^* = 0$ ). Существенные различия в молекулярной массе, средней плотности, а также в значениях структурно - конформационного параметра  $\rho^*$  указывают на различную упаковку макромолекул в изученных наноструктурах при  $\nu = 0,1$ .

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Svetlana Valueva, Albert Kipper, Victor Kopeikin, Ludmila Borovikova, Denis Ivanov, and Alexander Filippov. Влияние молекулярной массы полимера на размеры и форму селенсодержащих наночастиц // Abstracts 40<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecules “World Polymer Congress MACRO 2004”. – Paris, France, 2004. P 2. 2 – 42.
2. Valueva S., Kipper A., Kopeikin V., Borovikova L., Ivanov D., Filippov A. Влияние молекулярной массы полимера на свойства селенсодержащих наночастиц // Abstracts of International Conference Dedicated to 50<sup>th</sup> Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) Russian Academy of Sciences “Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry” – Moscow, Russia, 2004. – P. 20.
3. С.В. Валуева, А.И. Киппер, В.В. Копейкин, Л.Н.Боровикова, Д.А.Иванов, А.П.Филиппов/ Влияние молекулярной массы полимерной матрицы на морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур и на их устойчивость к воздействию гидродинамического поля // Высокомолек. соед. 2005. Т. 47 А. № 3. С. 438 – 443.
4. Иванов Д.А., Валуева С.В., Киппер А.И., Филиппов А.П. Исследование свойств селенсодержащих наночастиц на основе производных целлюлозы // Тезисы докл. Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. – С.-Петербург, 2005.- С. 45.
5. Svetlana Valueva, Denis Ivanov, Victor Kopeikin, Ludmila Borovikova, Albert Kipper, Alexander Filippov. Исследование морфологических характеристик селенсодержащих наноструктур производных целлюлозы // Abstracts of 5<sup>th</sup> International Symposium “Molecular Mobility and Order in Polymer Systems”. – S.-Petersburg, Russia, 2005. – P- 209.
6. Иванов Д.А., Валуева С.В., Копейкин В.В. Изучение процессов формирования и морфологических характеристик селен-содержащих наноструктур на основе жесткоцепных молекул производных целлюлозы // Тезисы докл. на «Малом полимерном конгрессе». - Москва, Россия, 2005. – С. 92.
7. Иванов Д.А., Валуева С.В., Филиппов А.П., Копейкин В.В. Влияние молекулярной массы полимера на свойства селен-содержащих наноструктур // Тезисы II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых « Современные проблемы науки о полимерах», часть 1. – Санкт-Петербург, 2006. С. 66.
8. Валуева С.В., Киппер А.И., Копейкин В.В., Боровикова Л.Н., Лаврентьев В.К., Иванов Д.А., Филиппов А.П. Изучение процессов формирования и морфологических характеристик селенсодержащих наноструктур на основе жесткоцепных молекул производных целлюлозы // Высокомолек. соед. 2006. Т.48 А. № 8. С. 1403-1409.
9. Valueva S.V., Ivanov D.A., Ershov D.Y. Влияние массового соотношения селен:полимер на морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе оксиэтилцеллюлозы // Abstracts of the European Ceramic Society «Geometry, Information and Theoretical Crystallography of the Nanoworld», Saint-Petersburg, 2007, P. 64 -65.
10. Новоселов Н.П., Иванов Д.А., Валуева С.В., Боровикова Л.Н. Процесс самоорганизации и зависимость морфологических характеристик селенсодержащих наноструктур на основе ок-

сизитилцеллюлозы от массового соотношения селен : полимер в растворе// Химич. волокна. 2008, №4, С.42-46.

11. Иванов Д.А., Валуева С.В. Влияние природы полимерной матрицы на морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе жесткоцепных полимеров // Материалы Международной научной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» 24-26 ноября 2008, СПб, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, С.12.
12. Иванов Д.А., Валуева С.В., Новоселов Н.П. Морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе жесткоцепных молекул // Материалы Международной научной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» 24-26 ноября 2008, СПб, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, С.13.
13. Д.А. Иванов, С.В. Валуева, Л.Н. Боровикова, Н.П. Новоселов Самоорганизация и морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе жесткоцепных полимеров// ЖПХ, 2010, Т. 83, № 2, С. 298 – 302.
14. Д.А. Иванов, С.В. Валуева, Н.П. Новоселов Морфологические характеристики селенсодержащих наноструктур на основе жесткоцепных молекул// Журн. физ. химии, 2010, Т.84, №6, С. 1117-1120.