

УДК 541.64:532.77

## АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И СЕЛЕНА

© 2019 г. С. В. Валужева<sup>1, \*</sup>, М. Э. Вылегжанина<sup>1</sup>, А. В. Плющенко<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 26.09.2018 г.

После доработки 12.11.2018 г.

Принята к публикации 18.11.2018 г.

Методами атомно-силовой микроскопии, динамического светорассеяния и УФ-спектроскопии определены морфологические, размерные и спектральные характеристики гибридных полимерных наносистем на основе наночастиц нуль-валентных селена и серебра, стабилизированных зостерином и метилцеллюлозой. Показана возможность регулирования морфологических параметров, а также размерных и спектральных характеристик гибридных полимерных наносистем путем варьирования природы наночастиц и биоактивного полимерного стабилизатора.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, морфология, наночастицы, наноструктуры.

**DOI:** 10.1134/S0207352819070175

### ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства наноструктурированных систем и материалов (электромагнитные, каталитические, биологические), обнаруженные в последние десятилетия, являются предметом активных исследований. Коллоидные растворы металлов/неметаллов, образующиеся при восстановлении ионов в растворах полимеров, рассматриваются как дисперсии композитов, включающих наночастицы металлов/неметаллов и макромолекулы, которые образуют защитные экраны вокруг наночастиц. Объектами исследования до сих пор остаются, главным образом, золи благородных металлов и металлов платиновой группы из-за их высокой устойчивости к агрегации и окислению. Предполагается, что макромолекулярные экраны, препятствующие дальнейшему росту частиц металла/неметалла и предохраняющие их от агрегации, образуются благодаря нековалентным (адсорбционным) взаимодействиям полимерных цепей с поверхностью растущих наночастиц. К таким взаимодействиям относятся стерические, электростатические и гидрофобные, а также водородные и координационные связи. Один из наиболее перспективных способов получения стабильных наночастиц – восстановление их ионных форм в растворах полимеров. Адсорбция макромолекул на наночастицах

сопровождается формированием органической оболочки на неорганическом ядре и приводит к снижению поверхностного натяжения, стабилизации образующихся наночастиц (препятствующей их агрегации), торможению роста, а также повышению их устойчивости [1]. Кроме того, в таких процессах часто образуются наночастицы, характеризующиеся достаточно узким распределением по размерам, что важно с практической точки зрения для получения хорошо организованных трехмерных периодических наноструктур. Следует также заметить, что средний размер наночастиц, образующихся в присутствии органических соединений, существенно меньше, чем в их отсутствие. Эти факты свидетельствуют о влиянии адсорбции органических молекул на поверхности металлов/неметаллов на процесс формирования наночастиц [2].

Металлические наночастицы весьма перспективны в биоаналитической электрохимии [3, 4], биомедицине [5, 6], при синтезе заменителей крови [7]. Так, например, для наночастиц нуль-валентного серебра ( $\text{Ag}^0$ ) характерны сильно выраженные антимикробные свойства, причем степень антимикробного эффекта в значительной мере определяется размерами и формой наночастиц [8–10]. Известно, что биогенный элемент – селен, входящий в состав пищевых

**Таблица 1.** Структурные формулы, состав и молекулярные массы ( $M_w$ ) биоактивных полимерных стабилизаторов

Название	Структурная формула, состав
Метилцеллюлоза $M_w = 40000$	$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_3)_x]_n$ , $x = 1, 2$ или $3$
Зостерин $M_w = 60000$	Зостерин имеет линейный остов из рамногалактурана и разветвленную область (из ксилогалактуронана). В зостерине мало метильных групп (не более 5% от общего числа гидроксильных остатков)

продуктов, оказывает антибластическое действие, а между содержанием селена во внешней среде и частотой поражения населения злокачественными опухолями существует обратно пропорциональная зависимость [11]. Известно также, что в условиях дефицита селена наблюдается развитие миокардиодистрофии, атеросклероза, ишемической болезни сердца, инфаркта миокарда и хронического гепатита различной этимологии [12]. В клинической медицине показана эффективность использования наночастиц селена в нуль-валентной форме ( $Se^0$ ) в комбинации с известными противоопухолевыми веществами [13].

В формировании гибридных полимерных наносистем ключевую роль играют силы дальнего действия между наночастицами и макромолекулами, а также между образующимися наноструктурами, которые определяются, в первую очередь, природой наночастиц и полимерного стабилизатора. Если в качестве полимерных стабилизаторов используются неионогенные полимеры, то такая стабилизация называется стерической, если же в качестве стабилизаторов выступают полиэлектролиты, то экранирование (в случае металлических частиц) происходит по механизму электростерической стабилизации [14].

Ввиду того, что гибридные полимерные наносистемы обладают синергизмом свойств исходных компонентов, были синтезированы и изучены наносистемы на основе биосовместимых полимерных стабилизаторов, используемых для получения лекарственных препаратов и биологически активных добавок [8, 15–21] и наночастиц  $Se^0$  и  $Ag^0$ .

В настоящей работе в качестве полимерной системы использовали метилцеллюлозу и зостерин. Их структурные формулы, состав и молекулярные массы представлены в табл. 1. Метилцеллюлоза хорошо растворима в воде, что позволяет использовать ее для получения композиций биомедицинского назначения с требуемым комплексом физико-химических и биологических свойств [15]. Зостерин, относящийся к классу пектинов, обладает уникальным комплексом биоактивных свойств: высокой антиоксидантной, иммуномодулирующей, противовирусной,

репаративной, противоопухолевой, геропротекторной, гипохолестеринемической, радиозащитной и сорбционной активностью. Поэтому он широко применяется в медицине, ветеринарии, медицинской косметологии и других сферах [16–19]. Целью работы было определение размерных и спектральных характеристик содержащих серебро и селен гибридных полимерных наносистем на основе метилцеллюлозы и зостерина с использованием широкого спектра методов при массовом соотношении  $v$  между  $Ag^0$ , а также  $Se^0$  и биоактивным полимерным стабилизатором, равным 0.1 ( $v = 0.1$  – точка насыщения адсорбционной емкости наночастиц селена [22]).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение наночастиц нуль-валентного селена и серебра.** Синтез наночастиц селена осуществлялся в результате реакции (1) между селенистой ( $H_2SeO_3$ ) и аскорбиновой ( $C_6H_8O_6$ ) кислотами в присутствии биоактивного полимерного стабилизатора (БПС):



В колбу емкостью 20 мл помещали 5 мл водного раствора стабилизатора ( $c_{БПС} = 0.2$  мас. %) и 3 мл воды. Затем добавляли 1.0 мл раствора  $H_2SeO_3$  концентрацией 0.16 мас. %. Раствор перемешивали в магнитной мешалке в течение 10–20 мин. Далее в полученную смесь добавляли 1.0 мл раствора  $C_6H_8O_6$  концентрацией 0.4 мас. %. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. В результате восстановления получался раствор красновато-оранжевого цвета. Количество реагентов рассчитывали из соотношения  $Se^0$ : БПС как 1 : 10 ( $c_{БПС} = 0.1$  мас. %,  $c_{Se} = 0.01$  мас. %,  $v = c_{Se}/c_{БПС} = 0.1$ ). В результате реакции (1) без стабилизатора образовывался золь нуль-валентного красного аморфного селена ( $Se^0$ ) и дегидроаскорбиновой кислоты. Образование нуль-валентного селена было обнаружено ранее [23]. Без стабилизатора наночастицы  $Se^0$  являются лиофобными коллоидами с низкой агрегативной

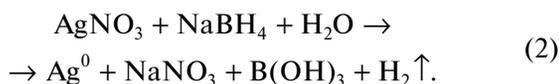
**Таблица 2.** Размерные параметры для содержащих селен и серебро гибридных полимерных наносистем при  $\nu = 0.1$

Наносистема	$R_{n1}^*$ , нм (основной пик)	$R_{sp}^*$ , нм	$R_{АСМ}^*$ , нм	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм	$R_{n2}^*$ , нм (малый пик)
Зостерин/ $Se^0$	67	86	70–80	0.8	1.2	8
Зостерин/ $Ag^0$	35	45	50–65	4.9	6.0	6
Метилцеллюлоза/ $Se^0$	76	98	80–100	3.0	4.5	16
Метилцеллюлоза/ $Ag^0$	68	88	60–80	0.6	0.8	12

Примечание.  $R_{n1}^*$  – гидродинамический радиус наноструктуры, определенный методом динамического светорассеяния, соответствующий основному пику на рис. 2;  $R_{sp}^* = 1.29 R_{n1}^*$  (соотношение, выполняемое для сферической модели наноструктуры);  $R_{АСМ}^*$  – радиус наноструктуры, определенный методом атомно-силовой микроскопии;  $R_{n2}^*$  – гидродинамический радиус нанокластера, определенный методом динамического светорассеяния, соответствующий малому пику на рис. 2;  $R_a$  – средняя арифметическая шероховатость поверхности пленки;  $R_q$  – среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки.

устойчивостью. Введение в реакцию (1) БПС приводит к получению стабильных (по крайней мере, в течение трех месяцев) растворов красновато-оранжевого цвета.

Наночастицы серебра получали в результате реакции (2) между нитратом серебра ( $AgNO_3$ ) и боргидридом натрия ( $NaBH_4$ ):



В колбу емкостью 20 мл наливали 5 мл водного раствора БПС ( $c_{БПС} = 0.2$  мас. %) и 3 мл воды. Затем добавляли 1 мл раствора нитрата серебра ( $AgNO_3$ ) концентрацией 0.16 мас. %. Колбу помещали в ледяную баню до охлаждения на 30–40 мин. Далее при механическом перемешивании в полученную смесь добавляли 1 мл раствора  $NaBH_4$  концентрацией 0.2 мас. %, приготовленного в ледяной бане. После введения всех компонентов раствор выдерживали при пониженной температуре еще в течение 1 ч. В результате восстановления серебра получался раствор желтовато-коричневатого цвета. Количество реагентов рассчитывали из отношения серебра к полимеру как 1 : 10 ( $c_{БПС} = 0.1$ ,  $c_{Ag} = 0.01$  мас. %,  $\nu = c_{Ag}/c_{БПС} = 0.1$ ).

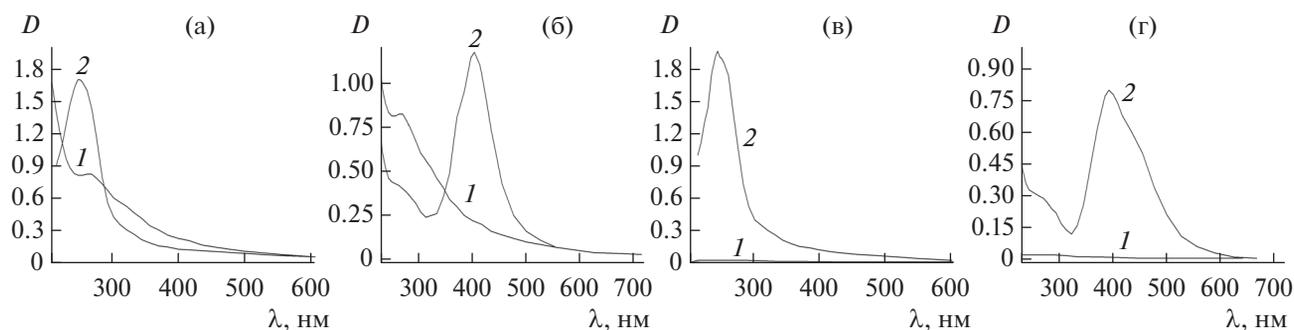
В результате реакций (1) и (2) были получены гидрофобные наночастицы металлоида ( $Se^0$ ) и относительно гидрофильные наночастицы металла ( $Ag^0$ ). Величина pH селенсодержащих растворов составляла 3.3–3.4, содержащих серебро растворов – 10.6–10.8. Для измерения pH среды использовали милливольтметр И-160МИ.

**Изучение морфологии гибридных наносистем методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).** АСМ-исследования морфологии содержащих селен и серебро гибридных полимерных наносистем проводили в атомно-силовом микроскопе

Nanotop NT-206 (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь). Измерения выполняли в контактном режиме в воздухе с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/AIBS с коэффициентом жесткости  $k = 3.0$  Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer. В качестве подложки использовали слюду.

**Регистрация спектров поглощения.** Спектры поглощения в УФ- и видимой областях измеряли с помощью спектрофотометра SpecordM-40 (“Карл Цейс Йена”, Германия) в рабочем диапазоне от 220 до 900 нм в кварцевых кюветках с фотометрическим слоем толщиной 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

**Измерения динамического светорассеяния.** Гидродинамические радиусы наноструктур ( $R_n^*$ ) в водных растворах гибридных полимерных наносистем определяли методом динамического светорассеяния на корреляционном спектрометре Photocor Complex (источник света – гелий-неоновый лазер фирмы Coherent мощностью 20 мВт с длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм) с программируемым коррелятором Photo og-FC (число каналов 288, ООО “Фотокор”, Россия). Обработку корреляционной функции осуществляли с помощью программы DynaLS (“Гелиос”, Россия). Величины гидродинамических радиусов  $R_n^*$  (табл. 2) рассчитывали из значений коэффициентов диффузии ( $D^*$ ) по уравнению Эйнштейна–Стокса:  $R_n^* = kT/6\pi\eta_0 D^*$  ( $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура) [24].



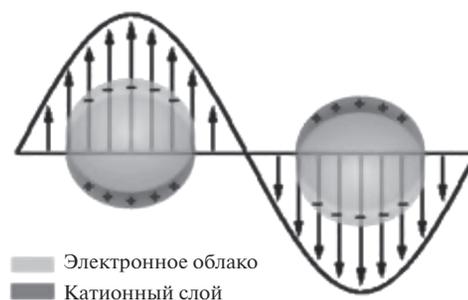
**Рис. 1.** УФ-спектры свободных биоактивных полимерных стабилизаторов (БПС) в воде при  $c_{\text{БПС}} = 0.1$  мас. % (1) и соответствующих гибридных наносистем на основе зостерина и метилцеллюлозы (2): содержащих селен (а, в) и серебро (б, г).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены оптические спектры поглощения в УФ- и видимой областях гибридных полимерных наносистем: зостерин/ $\text{Se}^0$ , МЦ/ $\text{Se}^0$ , зостерин/ $\text{Ag}^0$  и метилцеллюлоза/ $\text{Ag}^0$ . В случае гибридных полимерных наносистем зостерин/ $\text{Se}^0$  и метилцеллюлоза/ $\text{Se}^0$  и (рис. 1а, 1в) в оптических спектрах поглощения наблюдается четко выраженный узкий пик при  $\lambda = 250\text{--}253$  нм, что свидетельствует об образовании в водном растворе наночастиц селена в нуль-валентном состоянии (согласно литературным данным пик поглощения для свободных наночастиц  $\text{Se}^0$  наблюдается при  $\lambda = 256$  нм, что мало отличается от ранее исследованных селенсодержащих наносистем [25]). Максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса для исследованных содержащих серебро наносистем наблюдается при  $\lambda = 400$  нм, что свидетельствует об образовании в водном растворе наночастиц серебра в нуль-валентном состоянии [26].

Важно отметить, что селен представляет собой гидрофобный неорганический полимер, поэтому стабилизация наночастиц  $\text{Se}^0$  происходит преимущественно за счет их взаимодействий с гидрофобными фрагментами БПС (селенсодержащие гибридные наносистемы формируются по стерическому механизму стабилизации [14]). Напротив, для металлсодержащих систем (в рассматриваемом случае содержащих серебро) на основе зостерина и метилцеллюлозы, которые в щелочной области (рН 10.6–10.8) заряжены, реализуется электростатический механизм стабилизации.

При электростатической стабилизации заряженные функциональные группы БПС вызывают изменение электронной плотности поверхностных электронов наночастиц (схема 1), что, в свою очередь, приводит к изменению величины оптической плотности поверхностного плазмонного резонанса.



**Схема 1.** Изменение электронной плотности поверхностных электронов НЧ при электростатической стабилизации.

Оценка гидродинамического радиуса  $R_h$  наночастиц селена методом динамического светорассеяния показала, что в отсутствие полимера образуются крупные частицы селена радиусом  $\sim 100$  нм (первые сутки),  $\sim 180$  нм (вторые сутки), характеризующиеся вначале узким унимодальным распределением по размерам. Однако через  $\sim 50$  ч распределение по размерам становится бимодальным и широким. По истечении двух суток происходит уже видимая агрегация селена. При использовании в качестве стабилизатора наночастиц селена зостерина или метилцеллюлозы в водных растворах при  $v = 0.1$  формируются наноструктуры с гидродинамическим радиусом  $R_{hl}^* < 100$  нм (основной пик в табл. 2 и на рис. 2), без тенденции к агрегации в течение нескольких месяцев. Важно отметить, что большие размеры селенсодержащие наносистемы приобретают в случае использования в качестве стабилизатора метилцеллюлозы, характеризующейся большей степенью гидрофобности. Аналогичная ситуация наблюдается для содержащих серебро гибридных полимерных наносистем: при использовании в качестве стабилизатора наночастиц серебра метилцеллюлозы и зостерина формируются наноструктуры с гидродинамическим радиусом

$R_{hl}^* < 100$  нм (основной пик в табл. 2 и на рис. 2). Максимальные размеры таких систем, как и в случае селенсодержащих систем, наблюдаются при стабилизации наночастиц серебра метилцеллюлозой.

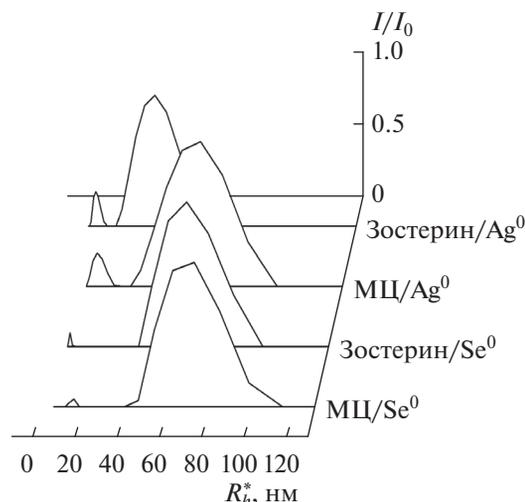
При учете того, что чем сильнее взаимодействие поверхностных атомов с адсорбированными на наночастицах макромолекулами, тем меньше размер частиц, при котором образуется устойчивая в растворе система [27], были сопоставлены

величины гидродинамических радиусов  $R_{hl}^*$  для содержащих серебро и селен гибридных полимерных наносистем при использовании одних и тех же биоактивных полимерных стабилизаторов. Анализ размерных параметров (табл. 2) показал, что содержащие серебро наносистемы имеют

меньший радиус  $R_{hl}^*$ , чем селенсодержащие системы, что, по-видимому, обусловлено большей степенью гидрофобности наночастиц селена по сравнению с наночастицами серебра.

АСМ-изображения поверхности пленок водных растворов зостерина и метилцеллюлозы на слюде хорошо иллюстрируют существенные различия в морфологии использованных в работе БПС. Так, для пленки зостерина (рис. 3а) характерна тенденция укладки молекулярных клубков в цепочечные агрегаты протяженностью  $\sim 0.4$ – $2$  мкм. Образуется рыхлая неоднородная пленка с областями повышенной локальной плотности. Согласно профилограмме (рис. 3б) высота этих участков над поверхностью пленки составляет  $15$ – $30$  нм. Оценка средней арифметической ( $R_a$ ) и среднеквадратичной ( $R_q$ ) шероховатости поверхности пленки зостерина дает значения  $R_a = 6.0$  и  $R_q = 7.7$  нм. Поверхность пленки, отлитой из водного раствора метилцеллюлозы, более гладкая (значения шероховатости поверхности пленки на порядок меньше, чем для зостерина:  $R_a = 0.7$ ,  $R_q = 0.9$  нм). По оценке профилограммы (рис. 4б) высота рельефа поверхности образца составляет  $1.0$ – $2.5$  нм.

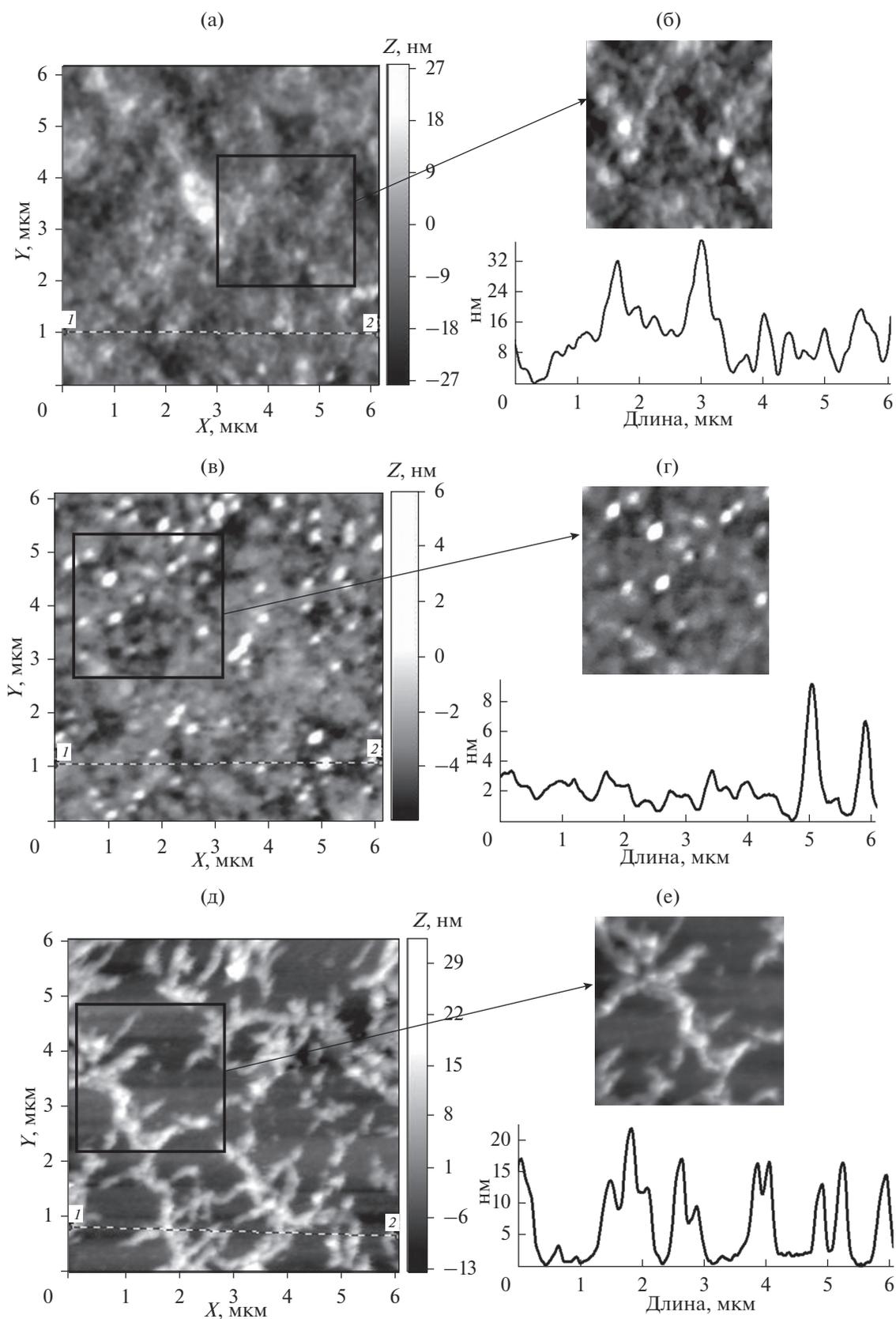
На АСМ-изображениях гибридных полимерных наносистем зостерин/ $Se^0$  и метилцеллюлоза/ $Se^0$  (рис. 3в, 3г и 4в, 4г) хорошо видно, что основная популяция наноструктур имеет форму, близкую к сферической. Радиусы наноструктур, оцененные методом АСМ ( $R_{АСМ}^*$ ), хорошо коррелируют с размерами наноструктур, полученными методом динамического светорассеяния ( $R_{sp}^* = 1.29R_{hl}^*$  (соотношение, выполняемое для сферической модели наноструктуры)):  $R_{АСМ}^* = 70$ – $80$  и  $R_{sp}^* = 86$  нм для системы зостерин/ $Se^0$ ;  $R_{АСМ}^* = 80$ –



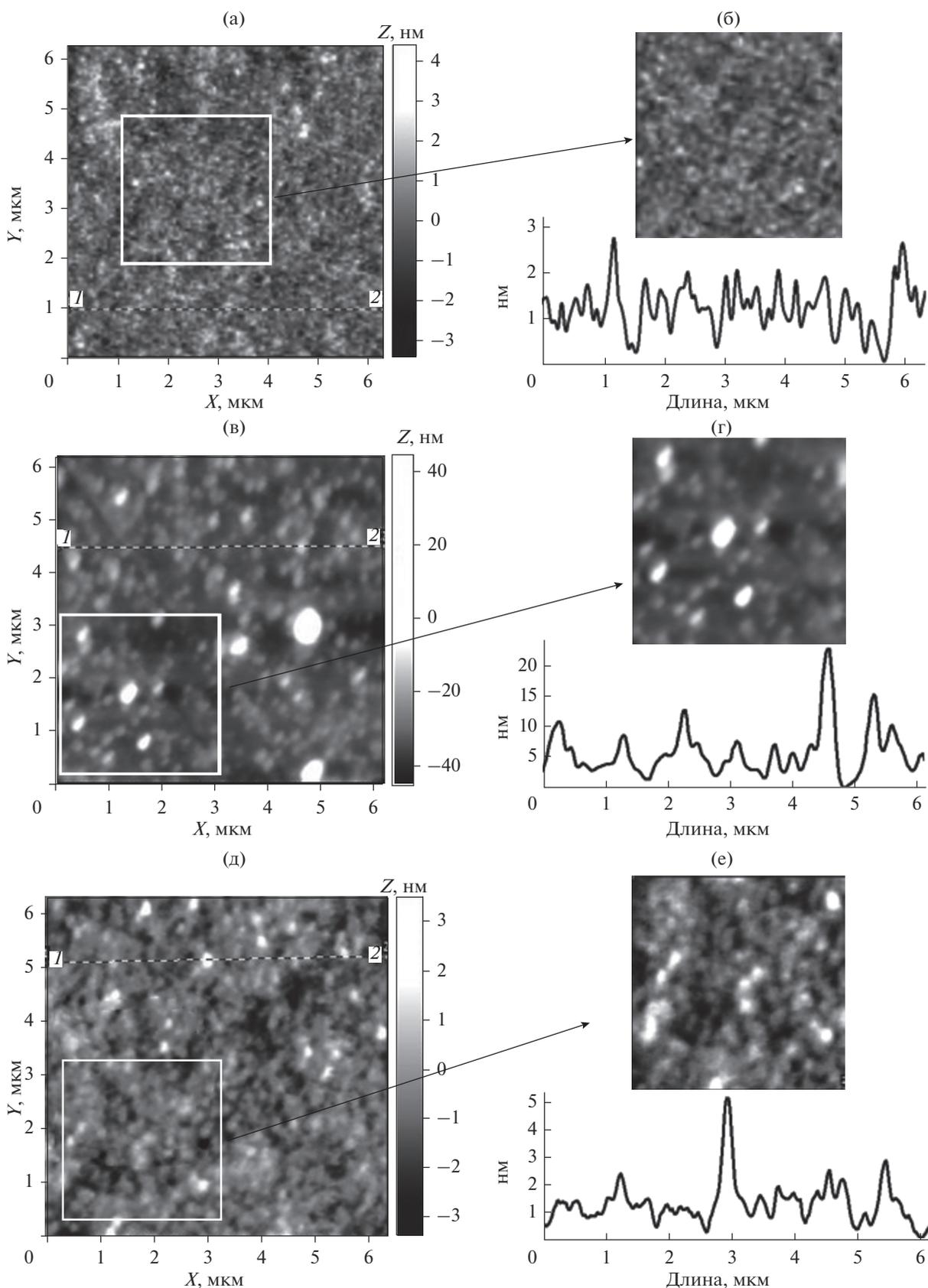
**Рис. 2.** Распределение по размерам  $R_{hl}^*$  и  $R_{h2}^*$  гибридных полимерных наносистем зостерин/ $Se^0$ , зостерин/ $Ag^0$ , МЦ/ $Se^0$  и МЦ/ $Ag^0$  (МЦ – метилцеллюлоза) в соответствии с относительной интенсивностью  $I/I_0$  динамического светорассеяния.

$100$  и  $R_{sp}^* = 98$  нм для системы метилцеллюлоза/ $Se^0$  (табл. 2). Для систем зостерин/ $Ag^0$  и метилцеллюлоза/ $Ag^0$  ситуация не столь однозначна: если содержащие серебро наноструктуры на основе метилцеллюлозы, так же как и в случае с селеном, представляют собой изолированные сферы (рис. 4д, 4е, табл. 2) с близкими размерами в растворе ( $R_{sp}^* = 68$  нм) и в пленке ( $R_{АСМ}^* = 60$ – $80$  нм), то для системы зостерин/ $Ag^0$  характерна морфология “гребнеобразных тяжей”, “наполненных” сферическими наноструктурами с размерами  $R_{АСМ}^* = 50$ – $65$  и  $R_{sp}^* = 45$  нм (рис. 3д, 3е, табл. 2). Рельефная “тяжеобразная” морфология наноструктур зостерин/ $Ag^0$  приводит к увеличению параметров шероховатости пленки  $R_a = 4.9$  и  $R_q = 6.0$  нм по сравнению со значениями этих параметров, полученными для других изученных гибридных полимерных наносистем (рис. 5, табл. 2). Важно отметить, что независимо от природы наночастиц более крупные наноструктуры наблюдаются в случае использования в качестве стабилизатора метилцеллюлозы, которая, как уже отмечалось выше, имеет большую степень гидрофобности (табл. 2, рис. 2–4).

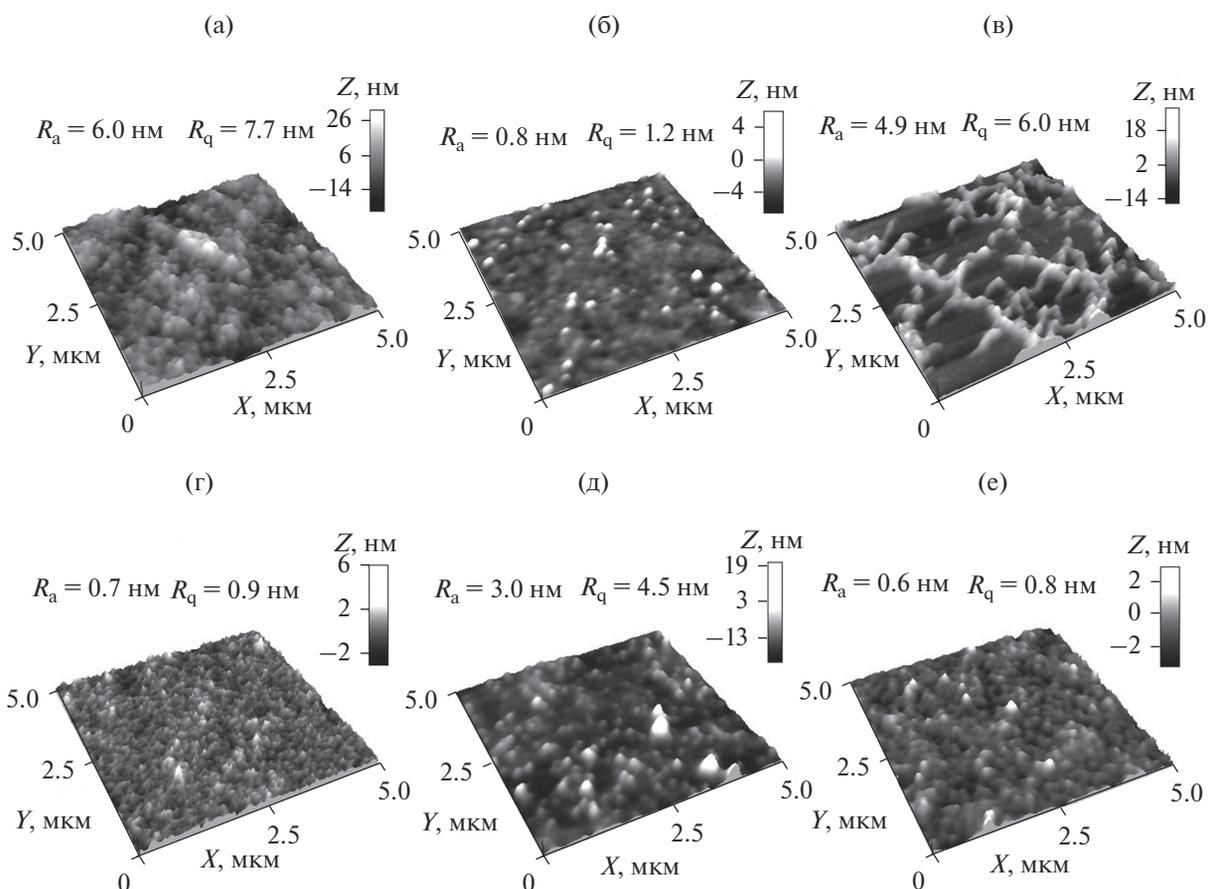
Анализ распределений нанокластеров серебра по размерам, по данным динамического светорассеяния (гидродинамические радиусы  $R_{h2}^*$ , соответствующие малым пикам на рис. 2), для систем метилцеллюлоза/ $Ag^0$  и зостерин/ $Ag^0$  показал, что наиболее вероятные размеры составляют,



**Рис. 3.** АСМ-изображения (а, в, д) (размер вставки  $3 \times 3$  мкм) и профили выделенных участков (б, г, е) поверхности пленок, отлитых из водных растворов: зостерина (а, б); систем зостерин/ $\text{Se}^0$  (в, г) и зостерин/ $\text{Ag}^0$  (д, е).



**Рис. 4.** АСМ-изображения (а, в, д) (размер вставки  $3 \times 3$  мкм) и профили выделенных участков (б, г, е) поверхности пленок, отлитых из водных растворов: метилцеллюлозы (а, б); систем метилцеллюлоза/ $\text{Se}^0$  (в, г) и метилцеллюлоза/ $\text{Ag}^0$  (д, е).



**Рис. 5.** 3D-изображения поверхности пленок, отлитых из водных растворов: а – зостерина; б – систем зостерин/ $\text{Se}^0$ ; в – зостерин/ $\text{Ag}^0$ ; г – метилцеллюлозы; д – систем метилцеллюлоза/ $\text{Se}^0$ ; е – метилцеллюлоза/ $\text{Ag}^0$ .

соответственно, 12 и 6 нм (табл. 2). Наиболее вероятные размеры нанокластеров селена превосходят размеры нанокластеров серебра и составляют по данным динамического светорассеяния для систем метилцеллюлоза/ $\text{Se}^0$  и зостерин/ $\text{Se}^0$  (табл. 2), соответственно, 16 и 8 нм.

Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации полимерных материалов с выраженной физиологической активностью биогенными элементами в нуль-валентной форме.

## ВЫВОДЫ

Методом УФ-спектроскопии для содержащих серебро и селен гибридных полимерных наностем на основе зостерина и метилцеллюлозы установлен факт образования в водном растворе наночастиц в нуль-валентном состоянии. Показано, что селенсодержащие наносистемы на основе изученных биоактивных полимерных стабилизаторов формируются по стерическому механизму стабилизации. Напротив, в случае содержащих серебро систем зостерин/ $\text{Ag}^0$  и метилцел-

люлоза/ $\text{Ag}^0$  имеет место электростерический механизм стабилизации.

Методом динамического светорассеяния установлено, что при использовании в качестве стабилизатора наночастиц селена и серебра зостерина или метилцеллюлозы в водных растворах при  $v = 0.1$  формируются наноструктуры с гидродинамическим радиусом в нанометровом диапазоне ( $R_h^* < 100$  нм).

Методом АСМ показано, что селенсодержащие наноструктуры в случае обоих стабилизаторов характеризуются сферической морфологией. Тип морфологии содержащих серебро наноструктур зависит от природы стабилизатора: в случае системы метилцеллюлоза/ $\text{Ag}^0$  наблюдается морфология сферы, а для системы зостерин/ $\text{Ag}^0$  характерна морфология “гребнеобразных тяжей”, “наполненных” сферическими наноструктурами.

Обнаружено, что содержащие серебро наноструктуры имеют меньшие радиусы  $R_{hl}^*$  и  $R_{АСМ}^*$ , чем селенсодержащие наноструктуры, что, по-

видимому, обусловлено большей степенью гидрофобности наночастиц селена по сравнению с наночастицами серебра. Аналогичная тенденция наблюдается и для содержащих селен и серебро нанокластеров ( $R_{h2}^*$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тальрозе Р.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 2009. Т. 51. № 11. С. 1930.
2. Литманович О.Е. // Высокомолекулярные соединения. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1370.
3. Wang J. // Anal. Chim. Acta. 2003.V. 500. № 1–2. P. 247.
4. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 9. С. 903.
5. Rosi N.L., Mirkin C.A. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 4. P. 1547.
6. De la Fuente J.M., Renades S. // Biochim. Biophys. Acta. 2006. V. 1760. № 4. P. 636.
7. Takeoka S. // Organ Microcirculation. V. 13. / Ed. Ishii H. et al. Tokyo: Springer, 2006. P. 35.
8. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб: Гиппократ, 1993. 264 с.
9. Копейкин В.В., Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф., Сантурян Ю.Г. // Тез. докл. XX науч. конф. “Химия и физика высокомолекулярных соединений”. Л.: ИВС АН СССР, 1983. С. 86.
10. Патент 2128047 (РФ). 27.03.1999. Водорастворимая серебросодержащая бактерицидная композиция и способ ее получения. / ИВС РАН. Афиногенов Г.Е., Копейкин В.В., Панарин Е.Ф. // Б.И. 27.03.1999. 4 с.
11. Yoshizawa K., Willett W.C., Morris S.J. // J. Natl. Cancer Inst. 1998. V. 90. № 16. P. 1219.
12. Yu S.Y., Zhu Y.J., Li W.G. // Biol. Trace Element Res. 1997. V. 51. № 1. P. 117.
13. Wang Y., Hang H., Yan L. // Colloids Surfaces. B. 2016. V. 140. P. 297. doi 10.1016/j.colsurfb.2015.12.056
14. Mayer A.B.R. // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96.
15. Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э., Гофман И.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 9. С. 47. doi 10.7868/S0207352814090194
16. Лоенко Ю.Н., Артюхов А.А., Козловская Э.П. и др. Зостерин. Владивосток: Дальнаука, 1997. 88 с.
17. Вехов В.Н. Зостера морская Белого моря. М.: МГУ, 1992. 144 с.
18. Лазарева Е.Б., Меньшиков Д.Д. Опыт и перспективы использования пектинов в лечебной практике // Антибиотики и химиотерапия. 1999. № 2. С. 37.
19. Колесова В.Г., Додали В.А., Лойко В.И., Марченко В.А. // Эфферентная терапия. 1995. Т. 1. № 1. С. 65.
20. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.
21. Валужева С.В., Азизбекян С.Г., Кучинский М.П. и др. // Нанотехника. 2012. № 4(32). С. 53.
22. Валужева С.В., Титова А.В., Боровикова Л.Н. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1420. doi 10.7868/S0044453715090368
23. Shaker A.M. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 180. P. 225.
24. Brown W. Dynamic Light Scattering: the Method and Some Application. Oxford: Clarendon Press, 1993. 305 p.
25. Бусев А.И. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 467 с.
26. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Коллоидный журн. 2014. Т. 76. № 4. С. 513. doi 10.1134/S1061933X14040127
27. Kamat P.V. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7729.

## Atomic Force Microscopy and Optical Characteristics of Hybrid Polymeric Nanosystems Based on Silver and Selenium Nanoparticles

S. V. Valueva, M. E. Vylegzhanina, A. V. Plyushchenko

Morphological, dimensional, and spectral characteristics of hybrid polymeric nanosystems based on nanoparticles of zero-valent selenium and silver stabilized with zosterin and methylcellulose were determined by methods of atomic-force microscopy, dynamic light scattering, and UV-vis spectroscopy. The possibility to change the morphological parameters, as well as the dimensional and spectral characteristics of the hybrid polymeric nanosystems by varying the nature of nanoparticles and bioactive polymer stabilizer was shown.

**Keywords:** atomic force microscopy, morphology, nanoparticles, nanostructures.