

УДК 541.64:544.77:532.77:620.186

СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК С ВАРЬИРУЕМОЙ СТЕПЕНЬЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2021 г. С. В. Валужева^а, *, М. Э. Вылегжанина^а, К. А. Митусова^а,
А. Я. Волков^а, Т. К. Мелешко^а, И. В. Иванов^а, А. В. Якиманский^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 25.09.2020 г.

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, УФ-видимой спектроскопии и динамического светорассеяния проведено сравнительное исследование наносистем на основе наночастиц биогенного элемента селена в нуль-валентной форме (Se^0) и амфифильных молекулярных щеток (графт-СП) с гидрофобной основной полиимидной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Показана возможность регулирования морфологических и спектральных характеристик наноструктур Se^0 /графт-СП путем варьирования степени полимеризации m боковых цепей амфифильной молекулярной щетки. На примере “свободной” (не загруженной наночастицами Se^0) амфифильной молекулярной щетки графт-СП с фиксированной степенью полимеризации боковых цепей ($m = 270$) показано влияние природы растворителя (вода, диметилформамид и хлороформ) на морфологию тонких пленок графт-СП на слюде.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, морфология, рентгеноструктурный анализ, наночастицы селена, амфифильные молекулярные щетки, наноструктуры, УФ-видимая спектроскопия, динамическое светорассеяние, графтсополимер.

DOI: 10.31857/S1028096021040154

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные полимерные щетки – особый вид привитых сополимеров с регулярно привитыми узкодисперсными боковыми цепями – привлекают большой интерес из-за их уникальных химических и физических свойств [1]. Активное развитие этого направления стало возможным благодаря последним достижениям в области так называемой контролируемой/“живой” (псевдоживой) полимеризации. Среди методов псевдоживой полимеризации при получении молекулярных щеток наиболее часто используют метод контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), применяя стратегию “прививка от” [2]. Амфифильные молекулярные щетки эффективно используют в нанобиотехнологических разработках для создания на их основе наноконтейнеров в целях солюбилизации гидрофобных лекарственных препаратов или агентов и их адресной доставки [3–8]. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использовали гидро-

фобные наночастицы биогенного элемента селена в нуль-валентной форме (Se^0), обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств [8–12]. Несомненный интерес для использования в качестве наноконтейнеров представляют амфифильные молекулярные щетки с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК), так как показано, что при высоких значениях степени полимеризации боковых цепей ПМАК и плотности их прививки эти щетки обладают хорошей растворимостью в воде и проявляют способность инкорпорировать в гидрофобную часть лекарственных препараты/агенты за счет гидрофобных взаимодействий [7, 8].

Целью настоящей работы являлось изучение морфологических и спектральных характеристик как свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП с основной полиимидной цепью и боковыми цепями ПМАК в растворителях различной природы (вода, диметилформамид и хлороформ), так и новых селенсодержащих нано-

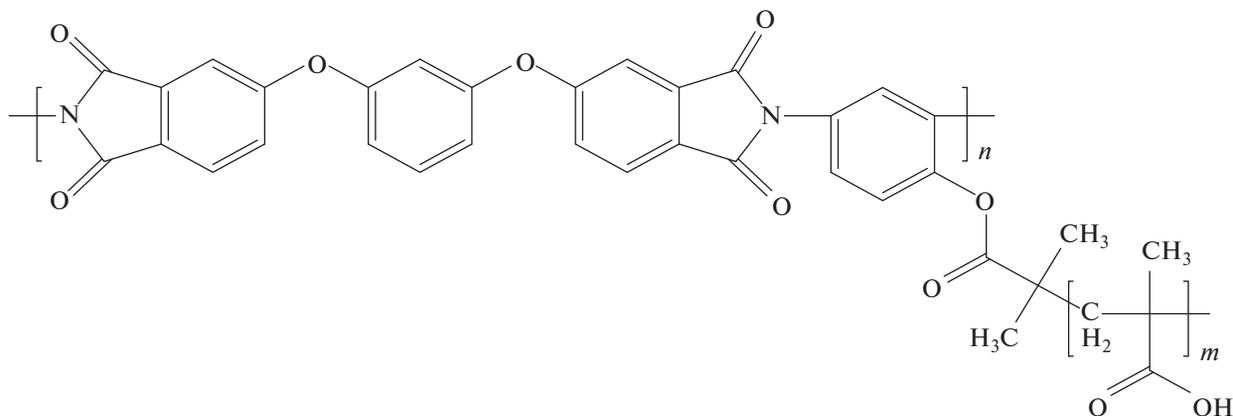


Рис. 1. Структура графт-СП.

систем Se^0 /графт-СП в воде методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеноструктурного анализа (РСА), УФ-видимой спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР). В качестве полиимидных щеток в данной работе были использованы образцы графт-СП (рис. 1) с одинаковыми параметрами основной полиимидной цепи и максимальной плотностью прививки Z боковых цепей ПМАК ($Z = 100$ мол. %), но с варьируемой степенью полимеризации m боковых цепей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза наночастиц селена использовались селенистая и аскорбиновая кислоты (“Вектон”, Санкт-Петербург). Вещества растворялись в апирогенной воде для инъекций.

Синтез молекулярных щеток с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Образцы амфифильных молекулярных щеток графт-СП синтезировали в несколько стадий (как описано в работе [7]). Сначала полимеризацией трет-бутилметакрилата (ТБМА) на мультицентровом полиимидной макроинициато-

ре методом АТРР получали образцы щетки-прекурсора с боковыми цепями поли(трет-бутилметакрилата) (ПТБМА). Затем цепи ПТБМА путем кислотного гидролиза переводили в боковые цепи полиметакриловой кислоты, сохраняя их степень полимеризации. С целью получения образцов графт-СП с одинаковыми параметрами основной полиимидной цепи и одинаковой максимальной плотностью прививки боковых цепей для синтеза щеток прекурсора была использована одна партия полиимидного инициатора с иницирующими АТРР 2-бромизобутиратными группами в каждом повторяющемся звене (по данным ^1H ЯМР). Поскольку этот макроинициатор в дальнейшем формирует основную цепь образцов графт-СП, были определены его молекулярная масса, средняя степень поликонденсации n и индекс полидисперсности D (табл. 1). В табл. 1 также приведены экспериментальные условия получения молекулярных щеток-прекурсоров. Для расчета степени полимеризации m (табл. 1) и плотности прививки Z боковых цепей ПТБМА определяли конверсию мономера методом газовой хроматографии [13], а боковые цепи выделяли из образцов щеток прекурсора путем селективного щелочного гидролиза основной цепи [7].

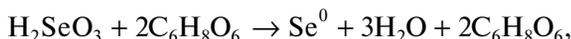
Таблица 1. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики графт-СП (полимеризацию проводили в растворе в N-метил-2-пирролидоне, объемное соотношение растворитель/мономер = 3/1)

№ обр.	Условия синтеза графт-СП			Характеристики ПИ основной цепи			Характеристики боковых цепей ПТБМА			
	Мольное соотношение реагентов	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	M_n	n	D	M_n	m	D	Z
1	ПИИ/CuCl/НМТЕТА/ТБМА = 1/1/1.5/200	50	1				8600	60	1.3	100
2	ПИИ/CuCl ₂ /dNбpy/Sn(ЕН) ₂ /ТБМА = 1/1.2/2.4/1/200	80	4	31200	49	2.5	17700	120	1.5	100
3	ПИИ/CuCl/НМТЕТА/ТБМА = 1/1/1.5/400	50	6				39500	270	1.3	100

ПИИ – мультицентровый полиимидный макроинициатор; НМТЕТА – 1,1',4,7,10,10'-гексаметилтриэтиленetetрамин; dNбpy – 4,4'-дионил-2,2'-бипиридил; Sn(ЕН)₂ – 2-этилгексаноат олова(II).

На основе данных конверсии мономера и степеней полимеризации выделенных боковых цепей, определенных методом ГПХ, рассчитывали значения плотности прививки боковых цепей [14]. Все синтезированные образцы характеризовались 100% плотностью прививки боковых цепей Z (табл. 1).

Синтез наночастиц нуль-валентного селена. Синтез селенсодержащих наносистем Se^0 /графт-СП проводили на основе реакции восстановления селенистой кислоты H_2SeO_3 аскорбиновой кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ в водной среде в присутствии графт-СП:



при этом массовое соотношение ν компонентов Se^0 /графт-СП составляло $\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$. После завершения реакции раствор приобретал красновато-оранжевый цвет. Введение в реакционную среду графт-СП позволило получить стабильные растворы красновато-оранжевого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение 2–3 мес., pH селен-содержащих растворов составляла 3.2–3.4.

Методы исследования

Изучение морфологии селенсодержащих наносистем Se^0 /графт-СП методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Морфологические исследования амфифильных молекулярных щеток и соответствующих гибридных наносистем Se^0 /графт-СП проводили на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь). Измерения выполняли в контактном режиме в атмосферных условиях 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. Растворы графт-СП и наносистем Se^0 /графт-СП наносили на слюду.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Съемка порошковых образцов графт-СП (рис. 2) была проведена на дифрактометре SEIFERT XRD 3003 TT при комнатной температуре. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda = 1.5406$ Å.

УФ/видимая спектроскопия. Измерения оптической плотности D водных растворов амфифильных молекулярных щеток графт-СП (рис. 3а) и соответствующих наносистем Se^0 /графт-СП (рис. 3б) проводили на спектрофотометре Spexord M-40 (Карл Цейс Йена, Германия) в диапазоне длин волн от 185 до 900 нм в термостатируемом режиме, с толщиной фотометрического слоя 1 см.

Динамическое светорассеяние (ДСР). Гидродинамические радиусы R_h амфифильных молекулярных щеток графт-СП в различных раствори-

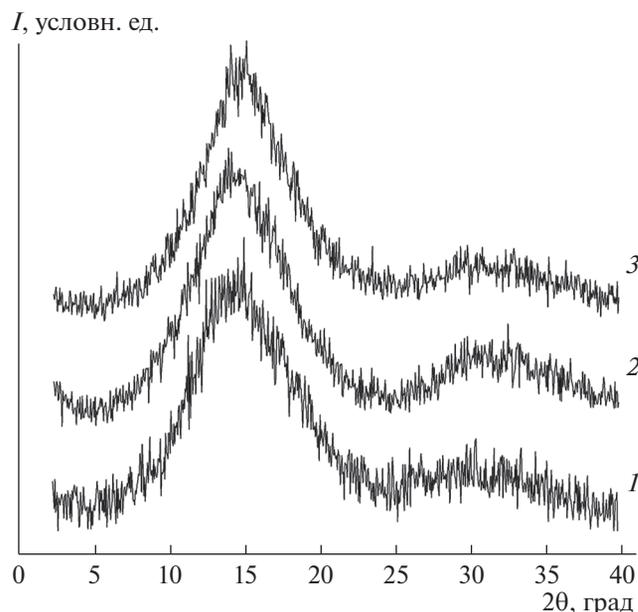


Рис. 2. Дифракционная картина для амфифильных молекулярных щеток графт-СП при варьировании степени полимеризации m боковых цепей ПМАК: кривая 1 – $m = 60$, кривая 2 – $m = 120$, кривая 3 – $m = 270$.

телях определяли методом ДСР на корреляционном спектрометре PhotoCorComplex (источник света – гелий-неоновый лазер фирмы Coherent мощностью 20 мВт с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм) с программируемым коррелятором Photocor-FC (число каналов 288, ООО “Фотокор”, Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals. Величины гидродинамических радиусов R_h рассчитывали из значений коэффициентов диффузии D^* по уравнению Эйнштейна–Стокса: $R_h = kT/6\pi\eta_0 D^*$ (η_0 – вязкость растворителя, k – константа Больцмана, T – температура).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА (рис. 2) образцы “свободных” графт-СП (не загруженных наночастицами Se^0) являются кристаллическими. Наиболее упорядоченным являлся образец с самой короткой боковой цепью ($m = 60$). На картине дифракции в области углов рассеяния $2\Theta = 10^\circ$ – 40° наблюдается ряд накладывающихся друг на друга кристаллических рефлексов (рис. 2, кривая 1). При увеличении степени полимеризации m боковых цепей ПМАК степень упорядоченности снижается (рис. 2, кривые 2 и 3). Для образца с максимальной длиной боковых цепей ($m = 270$) на дифрактограмме в области углов $2\Theta = 18^\circ$ – 35° наблюдается менее интенсивный широкий максимум, более похожий на аморфное гало (рис. 1, кривая 3).

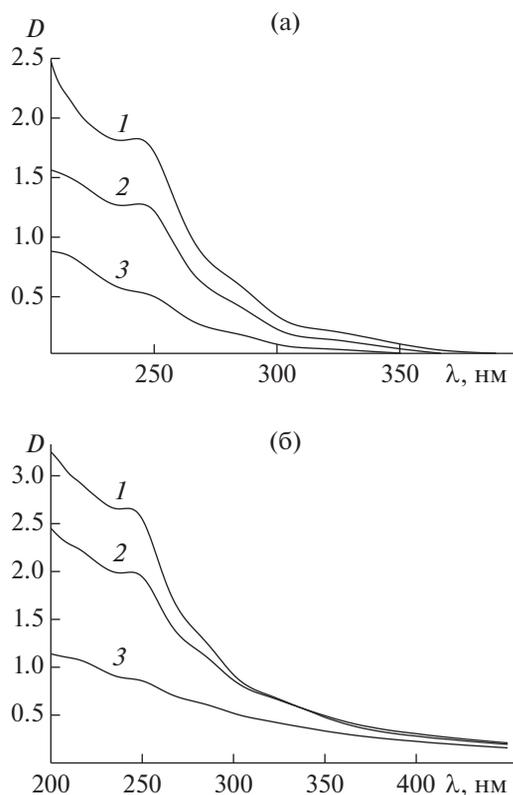


Рис. 3. Оптические спектры поглощения свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП при варьировании степени полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты: 1 – $m = 60$, 2 – $m = 120$, 3 – $m = 270$ (а). Оптические спектры поглощения гибридных наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$) при варьировании степени полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты: 1 – $m = 60$, 2 – $m = 120$, 3 – $m = 270$ (б).

На рис. 3а приведены оптические спектры поглощения в УФ- и видимой областях для свободных графт-СП при варьировании степени полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты. На спектрах четко прослеживается зависимость величины оптической плотности D от параметра m : по мере увеличения степени полимеризации боковых цепей величина оптической плотности падает. Это коррелирует с данными РСА, которые показывают, что с увеличением степени полимеризации m боковых цепей графт-СП степень упорядоченности снижается. Анало-

гичная зависимость по величине оптической плотности от параметра m наблюдается и для селеносодержащих наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ при $\nu = 0.05$ (рис. 3б). Для более наглядного представления значения оптической плотности D при $\lambda = 244$ нм ($\lambda = 244$ нм соответствует середине “плато” на оптических спектрах поглощения свободных графт-СП и соответствующих наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$) сведены в табл. 2. Спектральные данные, представленные в табл. 2, иллюстрируют гиперхромный эффект полосы поглощения при $\lambda = 244$ нм, наблюдаемый при переходе от свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП к наносистемам $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$. Это подтверждает эффект стабилизации наночастиц Se^0 амфифильными молекулярными щетками графт-СП, так как согласно литературным данным пик поглощения для коллоидного селена наблюдается при $\lambda = 256$ нм [15]. Таким образом, в случае наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ имеет место суперпозиция вкладов в величину оптической плотности в диапазоне длин волн $\lambda = 240\text{--}260$ нм от графт-СП и наночастиц селена. Похожая картина наблюдалась для исследованных нами ранее селеносодержащих наносистем на основе амфифильных молекулярных щеток с варьлируемой плотностью прививки Z боковых цепей ПМАК [16].

Учитывая, что чем сильнее взаимодействие поверхностных атомов с адсорбированными на НЧ макромолекулами, тем меньше размер частиц, при котором образуется устойчивая в растворе система [17], были сопоставлены величины гидродинамических радиусов наноструктур R_h , определенные методом ДСР для гибридных наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($\nu = 0.05$), в зависимости от параметра m . Анализ данных показал, что величина гидродинамического радиуса селеносодержащих наноструктур R_h практически не зависит от параметра m : $R_h = 105$ нм ($m = 60$), $R_h = 102$ нм ($m = 120$) и $R_h = 101$ нм ($m = 270$). При этом для всех наносистем наблюдалось унимодальное распределение по гидродинамическим радиусам R_h с увеличением ширины распределения по мере возрастания параметра m (рис. 4). Важно отметить, что наблюдаемый для наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ факт отсутствия зависимости размеров R_h от параметра m кардинально отличается от того, что было зафиксировано для этих наносистем в слу-

Таблица 2. Величины оптической плотности D при $\lambda = 240$ нм (середина плато на оптических спектрах поглощения графт-СП и гибридных наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($\nu = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$)) в зависимости от параметра m

Графт-СП	D , отн. ед. при $\lambda = 240$ нм	$\text{Se}^0/\text{графт-СП}$	D , отн. ед. при $\lambda = 240$ нм
$m = 60$	1.80	$m = 60$	2.65
$m = 120$	1.27	$m = 120$	2.00
$m = 270$	0.54	$m = 270$	0.80

чае варьирования плотности прививки Z боковых цепей полиметакриловой кислоты графт-СП [16]. В последнем случае четко прослеживалась тенденция уменьшения размеров наноструктур при увеличении параметра плотности прививки Z .

На рис. 5а, 5в, 5д представлены 3D-изображения поверхности тонких пленок, отлитых из водных растворов свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП с различной степенью полимеризации m боковых цепей, полученных методом АСМ. На 3D-изображениях (рис. 5а и 5в) для графт-СП при $m = 60$ и 120 наблюдаются структуры двух морфологических типов: отдельные сферические структуры диаметром $D_{АСМ} = 80–120$ и $D_{АСМ} = 80–160$ нм (табл. 3); также четко визуализируются кольцевые агрегаты размером $\sim 0.3–0.4$ мкм, имеющие толщину до 100 нм. Совсем иная картина наблюдается для графт-СП при $m = 270$ (рис. 5д): видны объекты исключительно сферической формы диаметром 150–200 нм (табл. 3). Таким образом, для свободных щеток характерна тенденция увеличения размеров $D_{АСМ}$ с возрастанием степени полимеризации m боковых цепей. Расчетные математические параметры шероховатости пленок, отлитых из водных растворов графт-СП невелики, и имеют следующие значения: среднеарифметическая шероховатость составляет $R_a = 0.5$ нм (при $m = 60$ и 120), $R_a = 1.2$ нм ($m = 270$), среднеквадратичная шероховатость $R_q = 0.7$ нм (при $m = 60$ и 120) и $R_q = 1.6$ нм ($m = 270$) (табл. 3).

На 3D-изображениях, полученных для селенсодержащих наносистем Se^0 /графт-СП при $v = 0.05$ (рис. 5б, 5г, 5е) морфологическая картина близка к той, что наблюдалось для свободных щеток: при $m = 60$ и 120 имеют место структуры двух морфологических типов: отдельные сферические структуры и кольцевые агрегаты (рис. 5б, 5г), а для графт-СП при $m = 270$ (рис. 5е) – только объекты сферической формы диаметром 50–100 нм (табл. 3). Однако, для селенсодержащих наносистем характерна тенденция уменьшения размеров $D_{АСМ}$ с возрастанием степени полимеризации m боковых цепей ПМАК (табл. 3). Это противоположно тому, что наблюдалось для свободных щеток и отличается от ситуации, наблюдаемой в растворе для наносистем Se^0 /графт-СП методом ДСР, по-видимому, наличие объектов разных морфологических типов при $m = 60$ и 120 не позволяет адекватно рассчитывать величины гидродинамических радиусов R_h из значений коэффициентов диффузии по уравнению Эйнштейна–Стокса. Параметры шероховатости для щеток, загруженных наночастицами селена имеют величины больше, чем для свободных щеток при тех же значениях параметра m (табл. 3).

Таким образом, синтезированы и исследованы новые гибридные селенсодержащие наносисте-

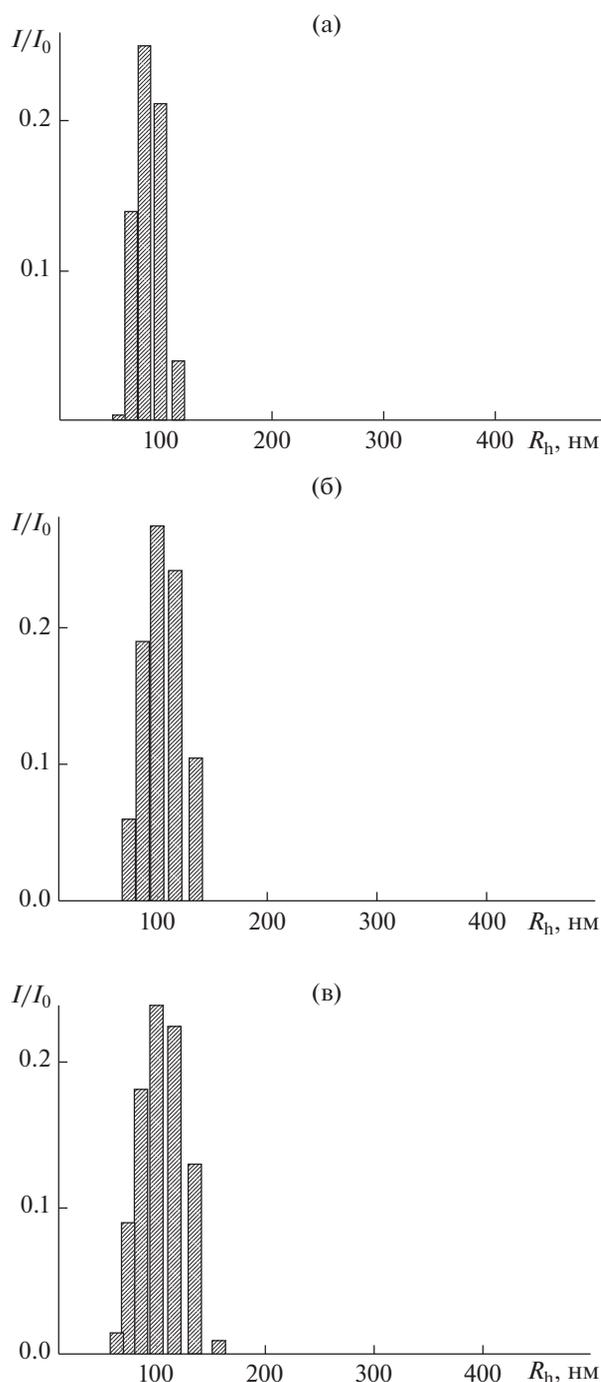


Рис. 4. Гистограммы распределения по размерам (гидродинамический радиус) R_h^* для наносистем Se^0 /графт-СП ($v = 0.05$) при варьировании степени полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты: а – $m = 60$, б – $m = 120$, в – $m = 270$ в соответствии с относительной интенсивностью I/I_0 динамического светорассеяния.

мы на основе водорастворимых амфифильных молекулярных щеток с варьируемой степенью полимеризации m боковых цепей полиметакри-

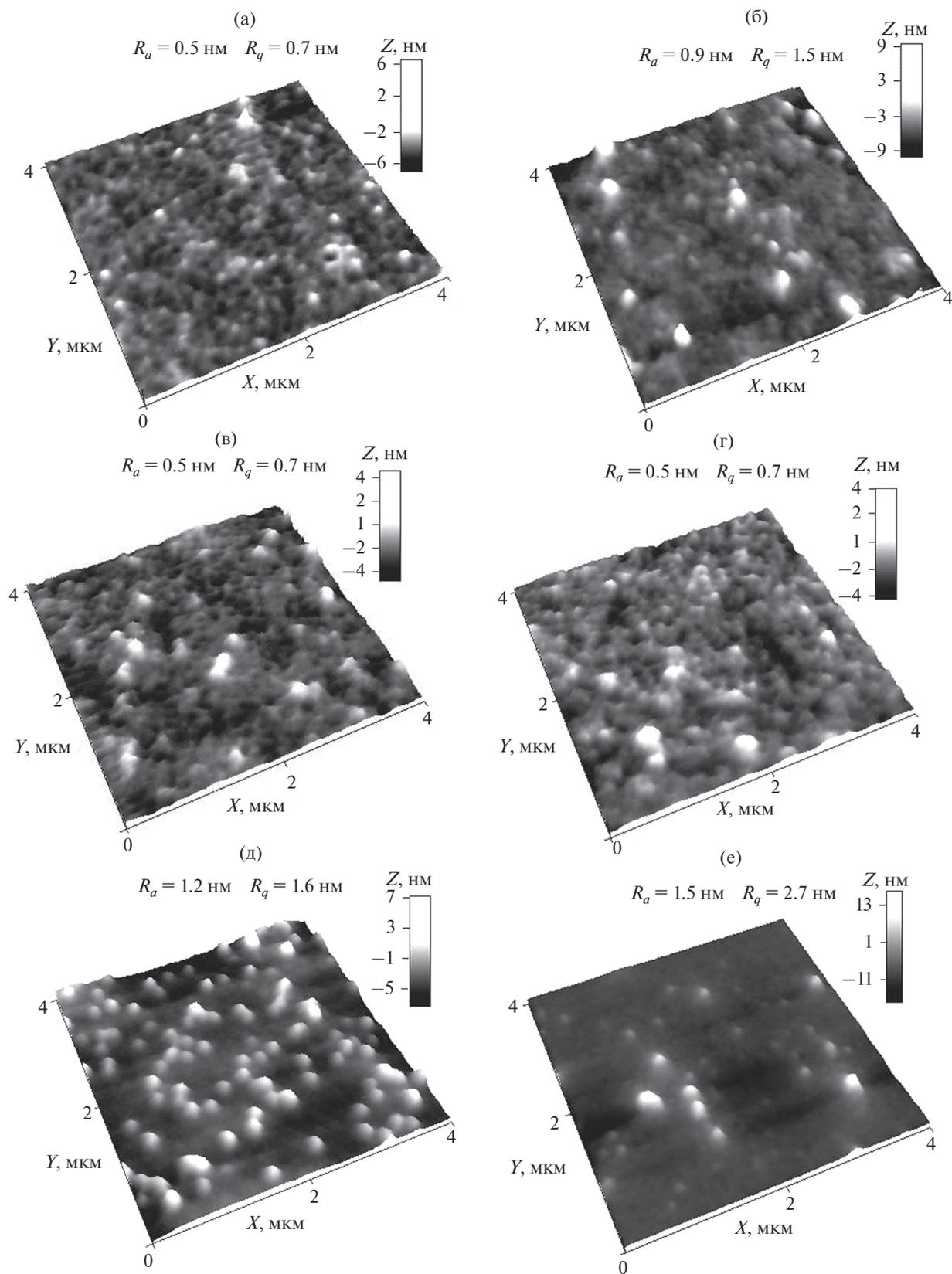


Рис. 5. 3D-изображения (размер скана 4×4 мкм) поверхности пленок, полученных из водных растворов свободных амфифильных молекулярных щеток графт-СП (а), (в), (д) и гибридных наносистем $\text{Se}^0/\text{графт-СП}$ ($v = C_{\text{Se}}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$) (б), (г), (е) с различной степенью полимеризации m боковых цепей полиметакриловой кислоты: $m = 60$ (а), (б), $m = 120$ (в), (г) и $m = 270$ (д), (е).

Таблица 3. Размеры и параметры шероховатости, определенные методом АСМ для пленок, полученных на слюде из водных растворов графт-СП и гибридных наносистем Se⁰/графт-СП при варьировании параметра *m*

Графт-СП	<i>D</i> _{АСМ} , нм	<i>R</i> _а , нм	<i>R</i> _q , нм	Se ⁰ /графт-СП	<i>D</i> _{АСМ} , нм	<i>R</i> _а , нм	<i>R</i> _q , нм
<i>m</i> = 60	80–120	0.5	0.7	<i>m</i> = 60	80–120	0.9	1.5
<i>m</i> = 120	80–160	0.5	0.7	<i>m</i> = 120	70–100	0.5	0.7
<i>m</i> = 270	150–200	1.2	1.6	<i>m</i> = 270	50–100	1.5	2.7

ловой кислоты. Широким спектром физических методов в растворе и в пленке были получены данные, свидетельствующие о влиянии параметра *m* на морфологические и спектральные характеристики наноструктур Se⁰/графт-СП. Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации регулярно привитых амфифильных молекулярных щеток графт-ПС биогенными элементами в нуль-валентной форме.

Известно, что, варьируя физико-химические свойства растворителя (например, его диэлектрическую проницаемость ϵ), можно изменять конформацию щетки [18], и как следствие – надмолекулярную структуру объекта. В качестве объекта исследования в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью (табл. 4): вода ($\epsilon = 81$), диметилформамид (ДМФА) ($\epsilon = 36.7$) и хлороформ ($\epsilon = 9.5$) была выбрана амфифильная молекулярная щетка графт-СП со степенью полимеризации боковых цепей ПМАК *m* = 270. Сравнительное АСМ-исследование этой щетки в различных средах показало, что, меняя природу растворителя, можно кардинально изменять морфологическую картину поверхности пленок. Так

Таблица 4. Величины *D*_{АСМ} графт-СП (*m* = 270) при варьировании природы растворителя

Растворитель	ϵ	<i>D</i> _{АСМ} , нм
Вода	81	150–200 нм (сферы)
ДМФА	36.7	200–400 нм (сферы) и 0.5–2 мкм (изотропные мицеллы)
Хлороформ	9.5	150–200 нм (сферы, заполняющие фибриллы)

из рис. 6 следует, что в пленке, отлитой из водного раствора, формируются дискретные сферические структуры диаметром 150–200 нм (рис. 6а); а в пленке, отлитой из ДМФА, образуются изотропные мицеллы размером ~0.5–2 мкм с набухающей короной, декорированные сферическими структурами диаметром 200–400 нм (рис. 6б); в случае хлороформа наблюдаются фибриллы, заполненные сферическими структурами диаметром 150–200 нм, образующие домены с преимущественной внутренней ориентацией (рис. 6в).

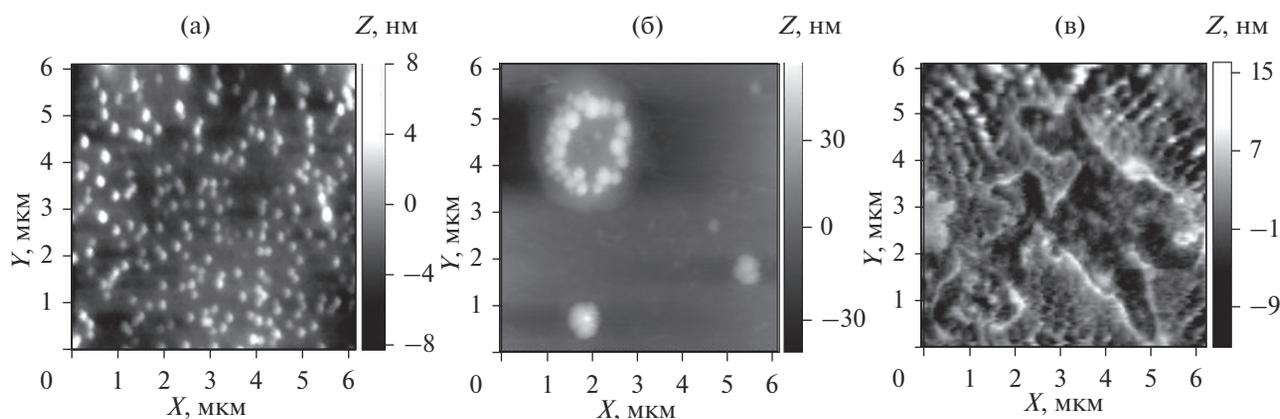


Рис. 6. АСМ-изображения (размер скана 6 × 6 мкм) поверхности пленок, полученных из различных растворов графт-СП при *m* = 270: а – вода, б – диметилформамид и в – хлороформ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследованных селенсодержащих наносистем на основе водорастворимых амфифильных молекулярных щеток графт-СП с основной полиимидной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты методом УФ-видимой спектроскопии в воде установлен факт образования наночастиц Se^0 в нуль-валентном состоянии.

Показана возможность регулирования морфологических и спектральных параметров селенсодержащих наносистем Se^0 /графт-СП путем варьирования степени полимеризации боковых цепей щетки (параметра m). Установлено, что в водном растворе изученных наносистем формируются преимущественно дискретные сферические наноструктуры, размеры которых определяются параметром m .

Установлено влияние природы растворителя (вода, диметилформамид и хлороформ) на морфологическую картину поверхности пленок, отлитых из соответствующих сред, содержащих “свободные” амфифильные молекулярные щетки графт-СП с фиксированной степенью полимеризации боковых цепей ($m = 270$): в пленке, отлитой из водного раствора, формируются дискретные сферические структуры, в пленке, отлитой из ДМФА, образуются изотропные мицеллы; в случае хлороформа наблюдаются фибриллы, заполненные сферическими структурами, образующие домены с преимущественной внутренней ориентацией.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Мегагрант Правительства Российской Федерации, договор № 14. W03.31.0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.001>
2. *Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V.* // Polym. Sci. Ser. C. 2015. V. 57. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1134/S181123821501004X>
3. *Tran T.-H., Nguyen C.T., Gonzalez-Fajardo L., Hargrove D., Song D., Deshmukh P., Mahajan L., Ndaya D., Lai L., Kasi R.M., Lu X.* // Biomacromolecules. 2014. V. 15. P. 4363. <https://doi.org/10.1021/bm5013822>
4. *Xie G., Martinez M.R., Olszewski M., Sheiko S.S., Matyjaszewski K.* // Biomacromolecules. 2019. V. 20. P. 27. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01171>
5. *Pelras T., Mahon C.S., Müllner M.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. V. 57. P. 6982. <https://doi.org/10.1002/anie.201711878>
6. *Ivanov I.V., Meleshko T.K., Kashina A.V., Yakimansky A.V.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. P. 1248. <https://doi.org/10.1070/rcr4870>
7. *Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E.* // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2013. V. 51. № 20. P. 4267. <https://doi.org/10.1002/pola.26846>
8. *Valueva S.V., Gasilova E.R., Meleshko T.K., Vylegzhanina M.E., Borovikova L.N., Yakimansky A.V.* / Collection of materials of the V interdisciplinary scientific forum with international participation “New materials and promising technologies”. Moscow. 2019. V. 1. P. 468.
9. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э.* // Статья в сборнике трудов VII Международной научно-практической конференции “Актуальные достижения европейской науки-2011”. София, Болгария. 2011. С. 13.
10. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329. ISSN: 0044-4537.
11. *Валуева С.В., Азизбекян С.Г., Кучинский М.П. и др.* // Нанотехника. 2012. № 4(32). С. 53.
12. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Плющенко А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 27. ISSN: 1028-0960. DOI (*Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Plyushchenko A.V.* // ISSN 1027-4510, J. Surf. Investigation.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 4. P. 586. <https://doi.org/10.1134/S1027451019040177>). <https://doi.org/10.1134/S0207352819070175>
13. *Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V., Bogorad N.N., Simonova M.A., Zakharova N.V., Filippov A.P., Yakimansky A.V.* // Polym. Sci. Ser. B. 2018. V. 60. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S1560090418010098>
14. *Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bogorad N.N., Kukarkina N.V., Yakimansky A.V.* // Polym. Sci. Ser. B. 2014. V. 56. № 2. P. 118. <https://doi.org/10.1134/S1560090414020110>
15. *Бусев А.И.* Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 467 с.
16. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е.* // сборник статей XXV Международной научно-практической конференции “Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации”, Пенза МЦНС “Наука и просвещение”. 2019. Часть 1. С. 13.
17. *Kamat P.V.* // J. Physical Chemistry B. 2002. V. 106. P. 7729.
18. *Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С. и др.* // ВМС. Сер. А. 2014. Т. 56. № 4. С. 359.

Selenium-Containing Nanosystems Based on Amphiphilic Molecular Brushes with Varying Degrees of Polymerization of Side Chains in Aqueous and Organic Media

S. V. Valueva¹, *, M. E. Vylegzhanina¹, K. A. Mitusova¹, A. Ya. Volkov¹,
T. K. Meleshko¹, I. V. Ivanov¹, A. V. Yakimansky¹

¹*Institute of High-Molecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199004 Russia*

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

A comparative study of nanosystems based on nanoparticles of the biogenic element selenium in the zero-valence form (Se^0) and amphiphilic molecular brushes graft-CP with a hydrophobic main polyimide chain and hydrophilic side chains of polymetacrylic acid (PMAc) was carried out using atomic force microscopy (AFM), X-ray structural analysis (RSA), UV/visible spectroscopy and dynamic light scattering (DLS). The possibility of regulating the morphological and spectral characteristics of Se^0 /graft-CP nanostructures by varying the degree of polymerization of m side chains of an amphiphilic molecular brush is shown. An example of a “free” (not loaded with Se^0 nanoparticles) amphiphilic graft-CP molecular brush with a fixed degree of polymerization of side chains ($m = 270$) shows the influence of the nature of the solvent (water, dimethylformamide and chloroform) on the morphology of graft-CP thin films on mica.

Keywords: atomic force microscopy, morphology, X-ray structural analysis, selenium nanoparticles, amphiphilic molecular brushes, nanostructures, UV/visible spectroscopy, dynamic light scattering, graft-copolymers.