

УДК 541.64:547.538.141:546.59

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ СТИРОЛА И 4-ВИНИЛПИРИДИНА, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

© 2021 г. Я. И. Дериков^{a,*}, А. Д. Ябланович^b, Е. А. Литманович^c,
С. В. Амарантов^d, Е. В. Черникова^{a,c}, Я. В. Кудрявцев^a

^a Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Факультет наук о материалах
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73, Россия

^c Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

^d ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
Российской академии наук 119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия

*e-mail: derikoff@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2021 г.

После доработки 31.08.2021 г.

Принята к публикации 13.09.2021 г.

Методами статического и динамического светорассеяния, а также малоуглового рентгеновского рассеяния исследовано поведение композитов на основе блок-сополимеров стирола и 4-винилпиридина и сферических наночастиц золота в диметилформамиде. В отсутствие наночастиц сополимер молярной массой порядка 10^4 г/моль, полученный контролируемой радикальной полимеризацией с обратной передачей цепи, образует мицеллы из небольшого числа цепей в среде, являющейся хорошим растворителем для обоих блоков. В то же время золь наночастиц, стабилизированных бромидом тетраоктиламмония, формирует в диметилформамиде флокулы размером в десятки нанометров. Добавление блок-сополимера приводит к разрушению флокул и стабилизации наночастиц в мицеллах радиусом около 5 нм. Еще более эффективным способом получения устойчивых композитов является лигандный обмен низкомолекулярного стабилизатора наночастиц на блок-сополимер в смешанном растворителе тетрагидрофуран–этанол. Такой композит обладает хорошей пленкообразующей способностью, причем концентрация наночастиц золота в нем может быть увеличена центрифугированием как минимум до 43 мас. %. После переноса композита в диметилформамид возникают мицеллы с широким распределением по размеру, средний размер которых составляет около 10 нм. Стабилизирующая способность блок-сополимера снижается при уменьшении содержания в нем звеньев 4-винилпиридина, обеспечивающих взаимодействие с поверхностью наночастиц золота.

DOI: 10.31857/S2308113921060085

ВВЕДЕНИЕ

Один из способов модификации материалов на основе блок-сополимеров связан с созданием гибридных композитов с наночастицами [1–3], которые, как и блок-сополимеры, способны образовывать высокоупорядоченные структуры посредством самоорганизации [4]. В зависимости от химической природы наночастицы могут существенно улучшить механические, барьерные, электрические, оптические и другие характеристики матричных полимеров при сохранении хорошей способности к их переработке в изделия [5, 6]. Так, блок-сополимеры, легированные наночастицами благородных металлов, рассматри-

вают как перспективные гибридные материалы, объединяющие плазмонные, каталитические или другие функциональные свойства наночастиц с их периодическим пространственным расположением в доменах блок-сополимера, возникающих в результате микрофазного разделения [7, 8]. Подходящие для этой цели наночастицы должны обладать стабильностью к агрегации, смешиваться по меньшей мере с одним из блоков сополимера и соответствовать размеру и форме доменов образующейся микроструктуры.

К наиболее перспективным мономерам для создания блок-сополимерных материалов с четко выраженной микрофазно-расслоенной структурой

в настоящее время относят 2- и 4-винилпиридин [9]. Из литературы также известна способность поверхности золота к селективному взаимодействию с блоком винилпиридина, обусловленная присутствием пиридинового кольца в повторяющемся звене полимера [10–12]. Предполагается, что эти блоки прочно адсорбируются на наночастицах за счет большого количества контактов [12, 13].

В работе [14] нами был предложен быстрый и удобный способ перевода наночастиц золота из водной среды в органическую, в котором агентом фазового переноса выступает блок-сополимер стирола и 2- или 4-винилпиридина. С использованием данного подхода была показана возможность формирования композитов на основе коммерческих диблок-сополимеров стирола и винилпиридина и наночастиц золота, в которых блок-сополимер одновременно играет роль стабилизатора, препятствующего агрегации наночастиц, и матрицы, обеспечивающей их селективное расположение в доменах заданного типа [15]. Из полученных композитов методом спин-коатинга были приготовлены пленки, обладающие способностью к микрофазному разделению с формированием цилиндрических доменов винилпиридина диаметром в десятки нанометров. Содержание наночастиц в композитах составляет до 5 мас. %, они диспергированы в матрице полимера и располагаются преимущественно внутри доменов винилпиридина вблизи доменных границ.

Отдельное исследование композитов на основе коммерческого диблок-сополимера стирола с 2-винилпиридином [16] было посвящено сопоставлению стабилизирующего эффекта декантиола, полистирола-SH, поли(2-винилпиридина)-SH, сополимеров полистирол-блок-поли(2-винилпиридин) и полистирол-блок-поли(4-винилпиридин), способных взаимодействовать с поверхностью золота. С этой целью были приготовлены тонкие пленки композита с микрофазно-расслоенной морфологией цилиндрических мицелл. Методами АСМ и РЭМ была изучена морфология поверхности пленки и распределение наночастиц в матрице блок-сополимера. Во всех случаях наночастицы располагались внутри доменов винилпиридина или на доменных границах. Диблок-сополимер оказался наиболее эффективным стабилизатором наночастиц как с точки зрения обеспечения их нужной локализации, так и для предотвращения агрегации.

Продукты контролируемой радикальной полимеризации с обратной передачей цепи, протекающей по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация), также широко применяются для стабилизации наночастиц золота [17–20]. Особый интерес представляют недавние работы, в которых были продемонстриро-

ваны возможности создания микроструктур типа “планета-спутники”, состоящих из наночастиц разного размера [21–23], а также возможность формирования микрофазно-расслоенной структуры в полимерной щетке, адсорбированной на поверхности частицы [24].

Структурирование диблок-сополимеров и композитов на их основе в мицеллы различного типа наблюдали не только в пленках, но и в растворе [25, 26]. В последнем случае для характеристики таких структур лучше всего подходят методы рассеяния (видимый свет, рентген, нейтроны). Недавно методом динамического светорассеяния нам удалось исследовать агрегационное поведение ОПЦ-блок-сополимеров стирола с акрилатами [27]. Такие сополимеры характеризуются относительно небольшой молярной массой, что позволяет наблюдать за перестройкой морфологии системы при изменении температуры и степени селективности растворителя по отношению к блокам сополимера.

В настоящей работе мы используем методы статического и динамического светорассеяния, а также малоуглового рентгеновского рассеяния, чтобы изучить структуру ОПЦ-диблок- и триблок-сополимеров стирола и 4-винилпиридина в ДМФА, который, согласно литературным данным [28–35], является хорошим растворителем для обоих блоков со слабой селективностью по отношению к поли(4-винилпиридину) и плохим — для наночастиц золота, которые в этой среде не могут быть надежно стабилизированы слабыми низкомолекулярными ПАВ типа бромида тетраоктиламмония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Стирол и 4-винилпиридин (оба 99%, “Sigma-Aldrich”) очищали перегонкой в вакууме по стандартной методике. ДАК перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при -3°C . ОПЦ-агенты — 2-цианопропилдодецилтретиокарбонат ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{SC}(=\text{S})\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, ЦТК) и 3-азидо-1-пропиловый эфир (2-додецилтиокарбонотиолио)-2-метилпропионовой кислоты ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{SC}(=\text{S})\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{N}_3$, азид-ТК) фирмы “Aldrich” дополнительной очистке не подвергали. ДМСО (99%); дибензилтретиокарбонат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{SC}(=\text{S})\text{S}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, БТК) синтезировали и охарактеризовывали, как описано ранее [36]. ДМФА (ГПХ) и метанол (“Fluka”) перед применением перегоняли.

Для синтеза наночастиц золота использовали золотохлористоводородную кислоту ($\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, х.ч., 49 мас. % Au, “Аурат”, Россия), бромид тетраоктиламмония (ТОАБ, 98%, “Acros Organics”) и боргидрид натрия (NaBH_4 , 99%, “Acros Organics”).

Синтез блок-сополимеров

Синтез блок-сополимеров проводили двустадийным методом. На первой стадии в присутствии ОПЦ-агента полимеризовали первый мономер. Полученный полимер выделяли и вводили в полимеризацию другого мономера на второй стадии.

Для синтеза диблок-сополимеров полистирола и поли(4-винилпиридина) (П-4-ВП), содержащих концевые $C_{12}H_{25}-SC(=S)S$ и цианоизопротильную группы, вначале растворяли заданное количество ЦТК (0.09 или 0.18 моль/л) и ДАК (0.01 моль/л) в стироле. Растворы заливали в ампулы, подсоединяли их к вакуумной установке и дегазировали содержимое до остаточного давления $\sim 5 \times 10^{-3}$ мм рт.ст. После этого ампулы отпаявали, помещали в термостат, разогретый до $80^\circ C$, и полимеризовали в течение 5 суток. Затем ампулы охлаждали в жидком азоте, вскрывали, содержимое растворяли в бензоле и полимеры лиофильно высушивали в вакууме. По данным ГПХ синтезированные образцы ПС характеризовались $M_n = 4.5 \times 10^3$ г/моль, $D = 1.13$ (ПС-1) и $M_n = 95 \times 10^3$ г/моль, $D = 1.12$ (ПС-2). Для синтеза блок-сополимеров ПС-1 или ПС-2 в заданной концентрации (0.04 моль/л) и ДАК (5×10^{-3} моль/л) растворяли в 4-винилпиридине, растворы заливали в ампулы и повторяли процедуры, описанные выше. Полимеризацию проводили при $80^\circ C$ в течение 2 суток. Полученные образцы растворяли в хлороформе, высаживали в холодный диэтиловый эфир, промывали метанолом. Далее полимеры помещали в сушильный шкаф при $40^\circ C$, выдерживали в течение 5 дней. Синтезированные диблок-сополимеры ПС-блок-П-4-ВП были охарактеризованы методами ГПХ и ЯМР 1H .

Синтез диблок-сополимера с концевой азидной группой N_3 -ПС-блок-П-4-ВП осуществляли следующим образом. Растворяли заданное количество азид-ТК (0.181 моль/л) и ДАК (5×10^{-3} моль/л) в стироле. Реакционную смесь переносили в ампулу, дегазировали и ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при $80^\circ C$ в течение 7 суток. Полистирол выделяли лиофильным высушиванием из бензола в вакууме. По данным ГПХ $M_n = 3 \times 10^3$ г/моль и $D = 1.21$ (ПС-3). Затем ПС-3 (0.035 моль/л) и ДАК (5×10^{-3} моль/л) растворяли в 4-винилпиридине, реакционную смесь готовили как описано выше. Полимеризацию проводили при $80^\circ C$ в течение 7 дней. Блок-сополимер растворяли в хлороформе, высаживали в холодный диэтиловый эфир, промывали метанолом и сушили до постоянной массы при $40^\circ C$.

Триблок-сополимер ПС-блок-П-4-ВП-блок-ПС синтезировали с использованием симметричного тритиокарбоната БТК. Для этого 0.1 моль/л

БТК и 5×10^{-3} моль/л ДАК растворяли в стироле. Реакционную смесь готовили по описанной выше методике. Полимеризацию стирола проводили при $80^\circ C$ в течение 7 дней. По данным ГПХ $M_n = 6.4 \times 10^3$ г/моль и $D = 1.18$ (ПС-4). Для синтеза блок-сополимера с 4-винилпиридином использовали 0.035 моль/л ПС-3 и 5×10^{-3} моль/л ДАК. Полимеризацию осуществляли при $80^\circ C$ в течение 7 дней. Блок-сополимер выделяли как описано выше.

Синтез наночастиц и нанокомпозитов на их основе

Синтез сферических (диаметр 4–5 нм) органофильных наночастиц золота проводили методом Сондерса [37], восстанавливая золото из раствора $HAuCl_4$ боргидридом натрия. В качестве стабилизатора и агента фазового переноса использовали ТОАБ [38]. Подробная методика синтеза описана в нашей работе [15], а ПЭМ-микрофотография высушенного золя наночастиц приведена в работе [14]. Перенос наночастиц из толуола в ДМФА осложнен их склонностью к агрегации как при удалении растворителя, так и при разбавлении исходного золя. В связи с этим золь упаривали до 70–80% от исходного объема на роторном испарителе с последующим разбавлением ДМФА до изначального объема. Циклы упаривания–разбавления повторяли до тех пор, пока добавленный объем ДМФА не становился равным исходному объему золя. Наблюдался небольшое уширение плазмонного пика поглощения золя наночастиц в ДМФА по сравнению с золем в толуоле, но положение максимума пика не менялось, что свидетельствовало об успешном переносе наночастиц.

Нанокомпозиты на основе блок-сополимеров ПС-П-4-ВП и наночастиц золота получали из раствора образцов полимера в смеси этанола (хороший растворитель для П-4-ВП и осадитель для ПС) и ТГФ (хороший растворитель для ПС и осадитель для П-4-ВП). К растворам при перемешивании добавляли рассчитанное количество золя наночастиц в толуоле. Перемешивание продолжали 3 суток, затем растворитель упаривали на роторном испарителе, добавляли толуол, обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин, центрифугировали, осадок промывали толуолом и сушили до постоянной массы. По окончании реакции регистрировали спектр поглощения и по калибровочной кривой определяли концентрацию наночастиц золота.

Для дополнительной очистки композита от несвязанного полимера его растворяли в хлороформе и центрифугировали при 15000 об/мин на протяжении 7–8 ч. По окончании центрифугирования верхний, наименее окрашенный слой раствора, быстро отбирали пипеткой. Интенсивно окрашенный осадок почти моментально начинал

переходить обратно в раствор, поэтому отделить твердый осадок от раствора не удавалось. Концентрированный раствор композита объемом 10–25% от начального собирали, а отделенный слабо окрашенный раствор центрифугировали повторно. Осадки, полученные после двух циклов центрифугирования, объединяли, разбавляли растворителем до исходного объема, пропускали через фильтр 0.2 мкм и регистрировали спектр поглощения наночастиц для определения содержания золота в композите.

Светорассеяние

Перед опытами по светорассеянию растворы очищали от пыли фильтрованием через мембранные фильтры “Millipore” с тефлоновой мембраной с диаметром пор 0.2 мкм. Измерения проводили, используя многоугловой спектрометр динамического и статического рассеяния света “Photocor Complex” фирмы “Photocor Instruments” (Россия), оборудованный He-Ne-лазером (мощность 10 мВт, $\lambda = 633$ нм) и кросс-корреляционной системой счета фотонов “Photocor-PC2” (время накопления сигнала 600 с).

Математическую обработку результатов измерений выполняли при помощи программы DynaLS как описано в работе [39]. Из значений коэффициента диффузии D_e , экстраполированного к нулевой концентрации полимера, рассчитывали гидродинамический радиус R_h по уравнению Стокса–Эйнштейна: $R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_e}$, где η – вязкость растворителя.

Молекулярно-массовые характеристики агрегатов диблок-сополимера определяли методом статического светорассеяния под углом 90° при концентрации раствора полимера в ДМФА в диапазоне 1.25–10.0 г/л. Инкремент показателя преломления $dn/dc = 0.139 \pm 0.004$ см³/г при температуре 25°C находили с помощью дифференциального рефрактометра “T-Rex” фирмы “Wyatt Technology” со светодиодным лазером $\lambda = 633$ нм. Результаты статического светорассеяния обрабатывали с использованием уравнения Дебая [40]

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c$$

Здесь $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$ – оптическая постоянная раствора, R_θ – отношение Рэлея, M_w – среднемолекулярная ММ, A_2 – второй вириальный коэффициент.

Отношение Рэлея определяли по формуле $R_\theta = \alpha(G - G_0)$, где $\alpha = \frac{1.1415 \times 10^{-5}}{(G_{\text{тол}} - G_{\text{темн}})} * \frac{n_0}{n_{\text{тол}}}$ – прибор-

ный коэффициент, $n_{\text{тол}} = 1.494$ – показатель преломления толуола, $G_{\text{темн}}$ – темновой ток, $G_{\text{тол}}$ – интенсивность рассеяния для толуола, G_0 – интенсивность рассеяния для чистого растворителя, G – интенсивность рассеяния для исследуемого раствора.

Малоугловое рентгеновское рассеяние

Эксперименты методом малоуглового рентгеновского рассеяния выполняли на лабораторной установке “HECUS” (Австрия). Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом и длиной волны характеристического излучения $\lambda(\text{Cu}K_\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$ в режиме $U = 50$ кВ, $I = 40$ мА. Отсеку β -линии характеристического излучения выполняли с помощью никелевой фольги толщиной 50 мкм. Штриховую геометрию рентгеновского пучка на образце размером 0.25×8 мм формировали с помощью коллиматора Кратки [41]. Рассеянное излучение регистрировали линейным позиционно-чувствительным газовым детектором, установленным на расстоянии 267 мм от образца. Переход к шкале модуля вектора рассеяния и введение коллимационной поправки, учитывающей неточечный размер пучка на образце, выполняли по стандарту бегената се-ребра [42].

Для анализа экспериментальной кривой рассеяния $I_{\text{exp}}(q)$ от полимерного раствора использовали модельные системы, структурные факторы которых известны из литературы: “массовый фрактал”, используемый для описания агрегатов [43], персистентная цепь с исключенным объемом [44] и диблок-сополимер [45]. Суммарную интенсивность рассеяния $I_{\text{mod}}(q)$ представляли в виде

$$I_{\text{mod}}(q) = w_{\text{Agg}} V_{\text{Agg}}^2 I_{\text{Agg}}(q) + w_{\text{PCh}} V_{\text{PCh}}^2 I_{\text{PCh}}(q) (1 + S(q)),$$

где через w и V обозначены объемная доля и объем агрегатов (Agg) и отдельных цепей сополимера (PCh). Вклад агрегатов дается формулой [43]

$$I_{\text{Agg}}(q) = \frac{\Gamma(D_m - 1) \sin[(D_m - 1) \arctg(l_c q)]}{l_c q [1 + (l_c q)^2]^{(D_m - 1)/2}},$$

в которой $\Gamma(\mu)$ – гамма-функция, l_c – корреляционная длина, D_m – размерность фрактального пространства. Вклад отдельных полимерных цепей [44]

$$I_{\text{PCh}}(q) = \frac{2N}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) + \left[\frac{4}{15} + \frac{7}{15x} - \left(\frac{11}{15} + \frac{7}{15x} \right) e^{-x} \right] \frac{1}{N_K},$$

$$x = R_{\text{PCh}}^2 q^2$$

возрастает за счет их блочного строения [45]:

$$S(q) = \left(\frac{F(x)}{N} - 2\chi \right)^{-1},$$

$$F(x) = \frac{g(1, x)}{g(f, x)g(1-f, x) - (g(1, x) - g(f, x) - g(1-f, x))^2/4},$$

где N , N_K , R_g , R_{Ch} и f – степень полимеризации, число сегментов Куна, радиус инерции и состав полимерной цепи, $g(p, x) = \frac{2(e^{-px} - 1 + px)}{x^2}$.

Поиск параметров модели проводили путем минимизации среднеквадратичной невязки $\chi^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n [q_j^2 I_{exp}(q_j) - q_j^2 I_{mod}(q_j)]^2$ между экспериментальной и модельной кривыми рассеяния по методу BFGS [46], численно реализованному в алгоритме NL2SOL [47], n – число экспериментальных точек.

В случае рассеяния на композите использовали модель ядро–оболочка, в которой составляющая ядро наночастица представлена либо однородным телом (сфера, трехосный эллипсоид), либо телом с радиально-симметричным спадающим распределением плотности, вокруг которого полимер образует сферически-симметричную оболочку. Максимальный диаметр D_{max} частицы находили с помощью программы GNOM [48] из условия обращения в ноль функции парных расстояний $P(d)$, связанной с интенсивностью рассеяния интегральным уравнением Фредгольма пер-

вого рода $I(q) = 4\pi \int_0^{D_{max}} P(r) \frac{\sin(qr)}{qr}$, $r = d/2$. Радиальное распределение плотности $\rho(r)$ рассчитывали как сумму ряда $\rho(r) \approx \rho_L(r) = \sum_{l=0}^L \rho_l(r)$, вычисляя парциальные плотности из парциальных амплитуд рассеяния $A_l(q)$ с помощью преобразования Ханкеля

$$\rho_l(r) = (-1)^l \sqrt{2/\pi} \int_0^{q_{max}} q^2 A_l(q) J_l(qr) dq,$$

где $I(q) = 2\pi^2 \sum_{l=0}^L |A_l(q)|^2$, а $J_l(qr)$ – функция Бесселя первого рода порядка l . Поскольку интенсивность рассеяния инвариантна относительно смены знака коэффициентов радиальной функции плотности, в качестве критерия сходимости использовали R -фактор для обеих этих функций в виде

$$R(I_{exp}, I_{mod}^{(k)}) = \int_0^\infty [I_{exp}(q) - I_{mod}^{(k)}(q)]^2 q^4 dq / \int_0^\infty I_{exp}^2(q) q^4 dq,$$

$$R(\rho_i^{(k)}, \rho_i^{(k+1)}) = \int_0^R [\rho_i^{(k)}(r) - \rho_i^{(k+1)}(r)]^2 r^2 dr / \int_0^R [\rho_i^{(k)}(r)]^2 r^2 dr$$

(k – число итераций).

Спектроскопия и атомно-силовая микроскопия

Спектры поглощения растворов регистрировали с помощью спектрофотометра “Unicam UV-500”, работающего в УФ- и видимом диапазоне.

Пленки отливали с помощью спин-коатера WS-650Mz-23NPP (“Laurell”, США). 60–70 мкл 0.5 мас. % растворов композитов в хлороформе наносили на кремниевую подложку и раскручивали ее до 3000 об/мин. Измерения методом АСМ проводили с помощью зондового микроскопа “NTEGRA Prima” (“НТ-МДТ”, Россия) в полу-контактной моде с амплитудой колебаний зонда 20–25 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез блок-сополимера и его структура в ДМФА

Синтез блок-сополимеров стирола и 4-винилпиридина методом ОПЦ-полимеризации с использованием дитиобензоатов и циклических тритиокарбонатов описан в литературе [49–51]. В данной работе при синтезе диблок-сополимеров предпочтительнее использовать стирол в качестве первого мономера. В этом случае продукт блок-сополимеризации характеризуется более узким ММР. Блок-сополимеры синтезировали в присутствии несимметричного и симметричного тритиокарбонатов, позволяющих получить в две стадии диблок- и триблок-сополимер, соответственно [52]. Как показал эксперимент, эта стратегия оправдала себя, и во всех случаях удалось получить блок-сополимеры, не содержащие примеси полимерного ОПЦ-агента (ПС).

В табл. 1 суммированы данные по синтезу блок-сополимеров. Видно, что при использова-

Таблица 1. Условия синтеза и ММ характеристики блок-сополимеров

Блок-сополимер	Стадия 1					Стадия 2				
	ОПЦ-агент	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	D	Полимер	Выход, %	[полиОПЦ], моль/л	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	D	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль (ЯМР)
Б-1	ЦТК	4.5	1.13	ПС-1	68.7	0.04	82.5	9.8	1.29	7.7
Б-2	ЦТК	9.5	1.12	ПС-2	71.4	0.04	68.3	16.7	1.28	14.6
Б-3	азид-ТК	3.0	1.21	ПС-3	71.9	0.035	98.1	28.1	1.16	—
Б-4	БТК	6.4	1.18	ПС-4	86.1	0.035	96.2	22.2	1.74	—

нии монофункциональных тритиокарбонатов сополимеры характеризуются узким ММР, в случае БТК молекулярно-массовое распределение триблок-сополимера уширяется, однако на хроматограммах отсутствуют следы исходного полимерного ОПЦ-агента (ПС-4).

Для изучения поведения блок-сополимеров в ДМФА были использованы методы рассеяния света и рентгеновских лучей. Ранее мы показали, что диблок-, триблок- и пентаблок-сополимеры стирола и алкилакрилатов склонны к самоорганизации в этой среде [27]. В работе [29] на основании данных РЭМ и измерений краевого угла для пленок сополимера ПС–блок–П-4–ВП, полученных из ДМФА, сделан вывод о том, что при любом соотношении длин блоков в этом растворителе образуются рыхлые мицеллы, сердцевину которых составляют блоки ПС, а оболочку – блоки П-4–ВП.

На рис. 1а приведены кривые распределения интенсивности рассеянного света по гидродинамическому радиусу для растворов диблок-сополимера Б-2 в ДМФА при разной концентрации полимера. Видно, что распределение унимодально, а положение максимума, отвечающего наиболее вероятному значению радиуса частиц $R_h = 6 \pm 1$ нм, не изменяется. Кажущееся уширение пика при малых концентрациях вызвано снижением соотношения сигнал : фон. Интенсивность рассеяния линейно возрастает с увеличением концентрации полимера (рис. 1б), что также свидетельствует об отсутствии дополнительной агрегации макромолекул.

Для анализа молекулярно-массовых характеристик сополимера построили зависимость коэффициента рассеяния R_θ от концентрации раствора в координатах уравнения Дебая–Зимма (рис. 2). Анализ параметров полученной прямой позволил оценить $M_w = 47.6 \times 10^3$ г/моль и второй вириальный коэффициент $A_2 = 4.8 \times 10^{-7}$ моль л/г². Поскольку $A_2 > 0$, ДМФА является термодинамически хорошим растворителем для блок-сополимера Б-2. В то же время значение M_w , определен-

ное методом светорассеяния, примерно втрое превышает значение M_n , найденное из данных ЯМР ¹H. Такое различие противоречит экспериментальным данным о величине дисперсности D , которая по данным ГПХ для блок-сополимера не превышает 1.3 (табл. 1). Противоречие исчезает, если предположить, что цепи сополимера Б-2 самоорганизуются в ДМФА в мицеллы, что согласуется с литературными данными о поведении диблок-сополимера ПС–блок–П-4–ВП в слабо селективном растворителе [28, 29, 35].

Анализ кривой малоуглового рентгеновского рассеяния, полученной для раствора блок-сополимера Б-2 в ДМФА концентрацией $c = 19.7$ г/л и построенной на рис. 3, показывает, что зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора можно представить в виде взвешенной суммы вкладов, вносимых агрегатами $I_{mod}(q)$ и отдельными цепями $I_{PCh}(q)$. Агрегаты характеризуются фрактальной размерностью $D_m = 2.78$ и радиусом инерции $R_{g, Agg} = 4.1$ нм, на них рассеивается 82% интенсивности падающего излучения. Рассеяние на отдельных цепях существенно усиливается в диапазоне значений волнового вектора $q = 0.5–2.0$ нм⁻¹ за счет сегрегации блоков ПС и П-4–ВП в сополимере, которая характеризуется пространственным масштабом $R_{g, PCh} = 1.8$ нм.

Полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния оценки размера агрегатов и отдельных цепей существенно занижены по сравнению с данными светорассеяния. В этой связи отметим, что количественные расхождения между результатами рассеяния света и рентгеновских лучей типичны для структурированных полимерных растворов [53]. Тем не менее, оба метода свидетельствуют об агрегации сополимера ПС–блок–П-4–ВП в ДМФА.

Стабилизация наночастиц золота в ДМФА

Хотя наночастицы золота, стабилизированные ТОАБ, устойчивы в ДМФА в течение длительного времени, их исследование методом светорассеяния затруднено, так как не удается провести

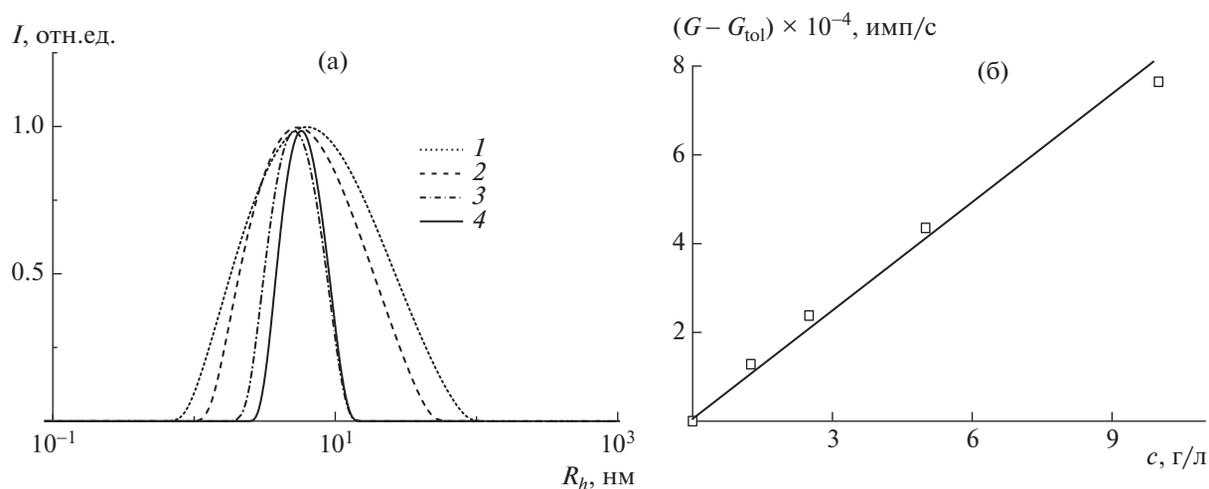


Рис. 1. Изменение распределения интенсивности I по гидродинамическому радиусу R_h (а) и общей интенсивности светорассеяния G (б) с ростом концентрации $c = 1.25$ (1), 2.5 (2), 5.0 (3) и 10.0 г/л (4) сополимера ПС–блок–П-4–ВП в ДМФА. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

предварительное фильтрование раствора. При использовании целлюлозного фильтра раствор мутнеет, а в случае нейлонового фильтра происходит увеличение интенсивности сигнала после фильтрования. В обоих случаях фильтры не являются химически инертными по отношению к ДМФА. Если брали тефлоновый фильтр с диаметром пор 200 нм, то золь из красного становился бледно-розовым, и резкое падение концентрации наночастиц подтверждалось светорассеянием и по спектру поглощения. Разбавление раствора путем добавления ДМФА ничего не меняет. Поскольку даже чистый ТОАБ фильтруется плохо, можно предположить, что его длинные молекулы формируют в растворе лабильные агре-

гаты – флокулы. Характерный размер этих образований (~50 нм) можно оценить по кривым светорассеяния для нефитрованных образцов, показанным на рис. 4. Его небольшое увеличение (от 60 до 70 нм) с разбавлением золя наночастиц свидетельствует в пользу того, что флокулы воз-

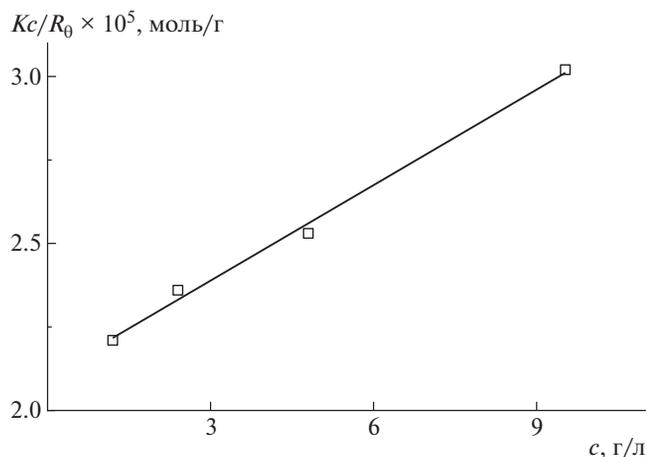


Рис. 2. Зависимость коэффициента рассеяния R_0 от концентрации диблок-сополимера Б-2 в растворе ДМФА в координатах уравнения Дебая–Зимма.

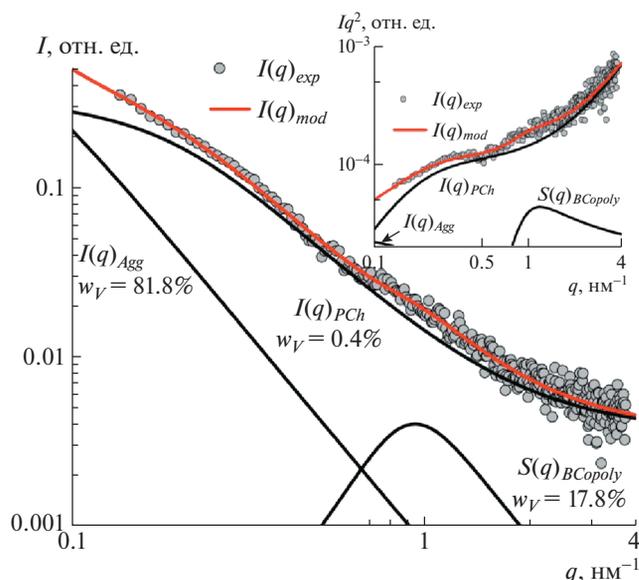


Рис. 3. Зависимость интенсивности I рентгеновского излучения от волнового вектора q рассеяния для раствора ПС–блок–П-4–ВП в ДМФА ($c = 19.7$ г/л). Точки – эксперимент, красная линия – модельный расчет. Расчетные кривые рассеяния на агрегатах (Agg) и цепях (PCh) с учетом вклада блоков (BCopoly) показаны черными кривыми, указаны интегральные вклады w_V агрегатов и цепей в общую интенсивность рассеяния. На вставке построены те же зависимости в координатах Кратки.

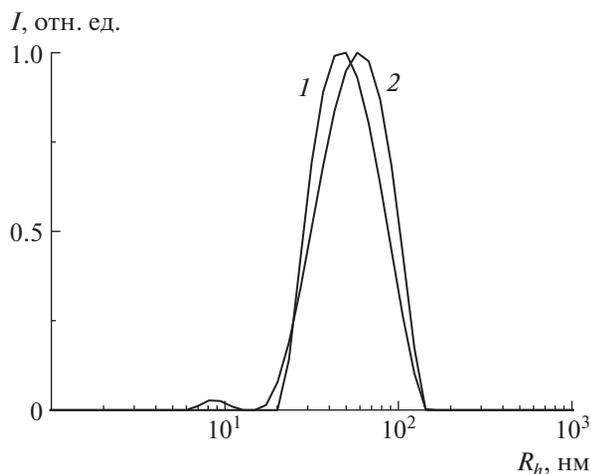


Рис. 4. Кривые распределения интенсивности I светорассеяния по гидродинамическому радиусу R_h для золя наночастиц золота с концентрацией 0.025 (1) и 0.0125 (2) г/л, стабилизированных ТОАБ, в ДМФА.

никают в результате взаимодействия молекул ТОАБ. Наночастицы золота в них не агрегируют и сохраняют свои индивидуальные особенности, так как положение максимума плазмонного пика в спектре поглощения не изменяется.

Сначала мы исследовали возможность замещения ТОАБ в оболочке наночастиц на макромолекулы ПС–блок–П-4-ВП непосредственно в ДМФА. С этой целью 0.333 мл золя наночастиц в ДМФА смешивали с 0.666 мл раствора ТОАБ в ДМФА (20 г/л) и затем с 0.33 мл раствора сополимера Б-2 в ДМФА (66.7 г/л). Полученный композит выдерживали в течение 3 суток в темноте без перемешивания, затем разбавляли раствором ТОАБ в ДМФА (20 г/л) в 2 (образец 1) или 4 (образец 2) раза и фильтровали через тефлоновый фильтр с диаметром пор 200 нм. Характеристики образцов 1 и 2 приведены в табл. 2. Из данных таблицы следует, что в присутствии полимера фильтрование не приводит к критическому уменьшению концентрации наночастиц в растворе. Поскольку при этом максимум пика поглощения не смещается, агрегации наночастиц также не происходит. Кривые светорассеяния растворов 1 и 2 после фильтрования показаны на рис. 5.

Помимо уже упомянутых флюкул, в растворе присутствуют частицы радиусом 3–8 нм, которые соответствуют наночастицам, стабилизированным диблок-сополимером. Для системы, состоящей из частиц двух размеров, можно по кривым светорассеяния определить массовую долю частиц каждого типа [54]. В режиме малых углов $qR_i < 1.78$ ($i = 1, 2$), который имеет место в нашем случае, $w_i = (A_i/R_{hi}^3)/(A_1/R_{h1}^3 + A_2/R_{h2}^3)$, где A_i , R_{hi} – интенсивность и положение пиков. Из данных рис. 5 нетрудно оценить, что массовая доля флюкул в наших образцах составляет 0.3%. Хотя такая оценка является достаточно грубой, поскольку не учитывает угловую зависимость интенсивности рассеяния и тем самым занижает вклад больших частиц, можно заключить, что добавление сополимера ПС–блок–П-4-ВП разрушает значительную часть флюкул. Таким образом, сополимер эффективно препятствует самоорганизации молекул ТОАБ, хотя фильтрование и в этом случае приводит к потере значительной доли (50–75%) наночастиц.

Нанокompозиты на основе сополимеров ПС–блок–П-4-ВП и наночастиц золота

Используя в качестве растворителя для полимера смесь этанола с ТГФ, а для золя наночастиц – толуол, удается ввести синтезированные диблок-сополимеры в оболочку наночастиц Au с минимальными потерями [15]. Следуя процедуре, описанной в Экспериментальной части, мы получили набор нанокompозитов (табл. 3), различающихся строением полимерного стабилизатора (ММ, соотношение звеньев стирола и 4-винилпиридина, количество блоков) и содержанием наночастиц, определяемым по спектру поглощения.

Оказалось, что в отличие от низкомолекулярного стабилизатора ТОАБ, не способного предотвратить агрегацию частиц при удалении растворителя, сополимеры ПС–блок–П-4-ВП позволяют сохранить оптические свойства наночастиц золота после многократных циклов вакуумной сушки и ретергирования в любой органической среде, где растворяется ПС. Из табл. 3 следует, что в композите на основе сополимера Б-2

Таблица 2. Характеристики растворов наночастиц, ТОАБ и полимера в ДМФА

Раствор	Расчетная концентрация наночастиц, г/л	Расчетная доля полимера, мас. %	Концентрация наночастиц по поглощению, г/л	
			до фильтрования	после фильтрования
Исходный	0.05	1.7	0.041	0.021
1	0.025	0.85	0.021	0.006
2	0.0125	0.425	0.011	0.003

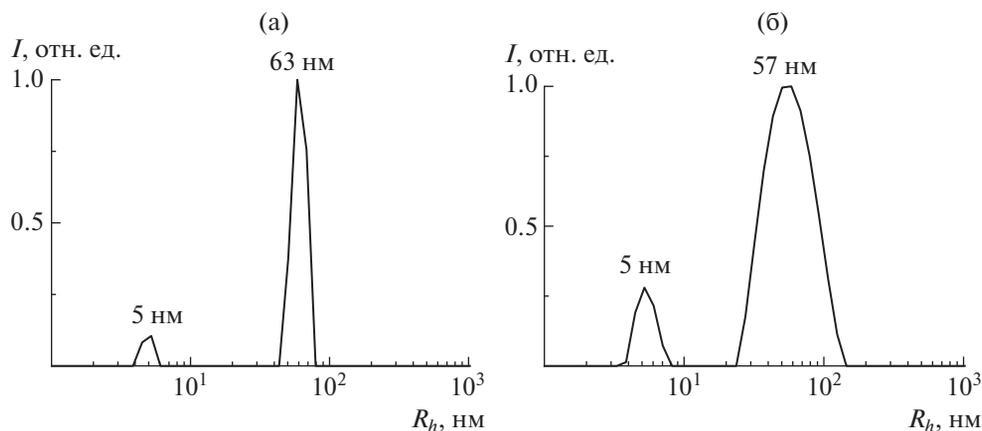


Рис. 5. Кривые распределения интенсивности I светорассеяния по гидродинамическому радиусу R_h для золя наночастиц золота с концентрацией 0.025 (а) и 0.0125 г/л (б), стабилизированных ТОАБ и сополимером ПС–блок–П-4-ВП, в ДМФА.

максимум плазмонного пика наблюдается при 530 нм независимо от концентрации наночастиц. При использовании двух других блок-сополимеров Б-3 и Б-4 максимум пика смещается в длинноволновую область спектра на 30 нм, а интенсивность пика растет, что позволяет предполагать увеличение средних размеров частиц за счет образования агрегатов. Эти блок-сополимеры отличаются от Б-1 и Б-2 сравнительно более коротким блоком ПС и длинным блоком П-4-ВП, что, по-видимому, ухудшает их стабилизирующую способность.

Композиты на основе сополимера Б-2 были перенесены из хлороформа в ДМФА по методике, описанной в Экспериментальной части для перевода золя наночастиц из толуола в ДМФА, после чего исследованы методами рассеяния света и малоуглового рентгеновского рассеяния. Как следует из рис. 6а, в растворе присутствуют мицеллы размером порядка 10 нм с небольшой добавкой гораздо более крупных (200 нм) мицелл. Согласно рис. 6б, существенного изменения морфологии системы с повышением концентрации наночастиц не происходит. Вместе с тем происходящие в ней перестройки могут быть достаточно

сложными, поскольку мицеллы, содержащие в ядре наночастицы Au с адсорбированным на них блоком П-4-ВП, имеют в качестве короны блоки ПС, а мицеллы из чистого блок-сополимера ПС–П-4-ВП, согласно литературным данным [29], образуют в ДМФА ядро из блоков ПС и корону из блоков П-4-ВП.

Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния, как и в случае чистого сополимера, показывает значительный вклад агрегатов (рис. 7), доминирующий при $q < 1.2 \text{ nm}^{-1}$. Отдельные частицы композита могут быть представлены как в виде системы ядро–оболочка с явно выраженными компонентами (рис. 7), так и в виде сферы с плотностью, плавно уменьшающейся с расстоянием от ее центра (рис. 8). В первом случае моделировали либо твердой сферой с радиусом инерции R_g либо трехосным эллипсоидом с полуосями a , b и c . Подгонка расчетной кривой рассеяния к экспериментальным данным привела к значениям $R_g = 3.4 \text{ nm}$, $a = 5.6 \text{ nm}$, $b = 4.5 \text{ nm}$, $c = 3.0 \text{ nm}$, характеризующим размер наночастиц золота. Во втором случае было получено, что модельная сферическая частица композита имеет радиус 4 нм, из которых $\sim 2 \text{ nm}$ занимает более плотное ядро, что

Таблица 3. Нанокompозиты на основе блок-сополимеров Б-2–Б-4 и наночастиц Au

Блок-сополимер	Массовая доля наночастиц в исходной смеси, %	Выход, мас. %	Пик поглощения λ_{max} , нм	Содержание наночастиц в композите, мас. %
Б-2	1	17	530	0.8
	5	67	530	7
	10	89	530	11
Б-3	8	94	560	10
Б-4	9	99	560	10

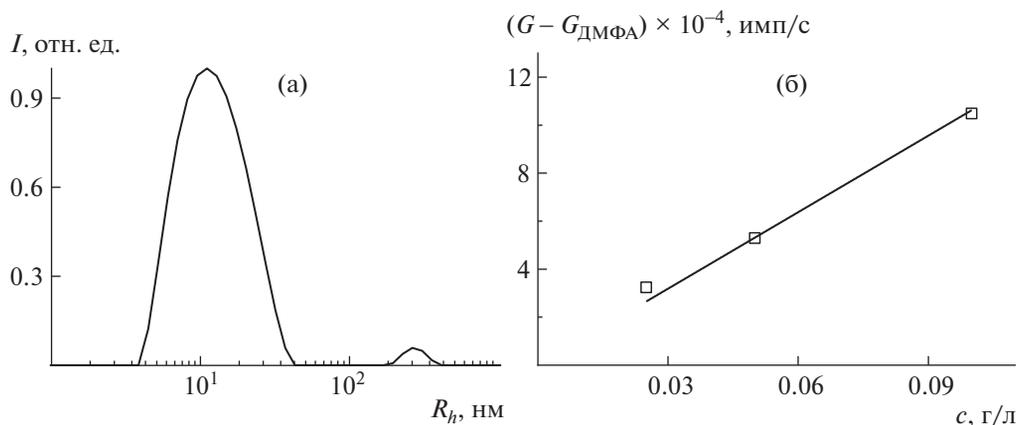


Рис. 6. Распределение интенсивности светорассеяния I по гидродинамическому радиусу R_h при концентрации наночастиц Au в ДМФА $c = 0.05$ г/л (а) и изменение суммарной интенсивности светорассеяния G с концентрацией c (б). Композит содержит сополимер Б-2 и 7 мас. % наночастиц.

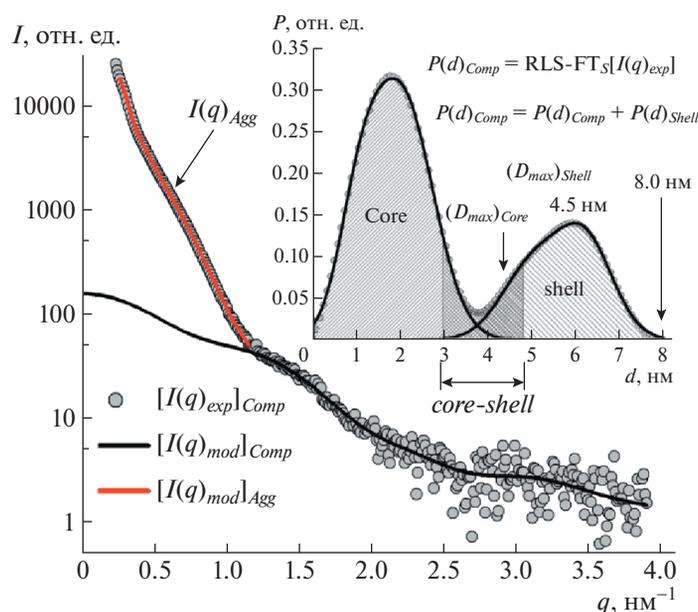


Рис. 7. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от волнового вектора рассеяния для композита на основе сополимера Б-2 ($c = 19.7$ г/л) и 11 мас. % наночастиц Au в ДМФА. Точки – эксперимент, кривые – модельный расчет. Показаны вклады от рассеяния на агрегатах (I_{Agg}) и отдельных частицах (I_{Comp}). На вставке построена функция парных расстояний $P(d)$ для частицы с явно выраженными компонентами ядра и оболочки, вычисленная регуляризованным методом наименьших квадратов (RLS).

ближе к ожидаемому при использованных условиях синтеза радиусу наночастицы Au, равному 4–5 нм. Для функции парных расстояний $P(d)$ (рис. 7, вставка) и радиального распределения плотности $\rho(r)$ (рис. 8) видна переходная область шириной $\Delta R \sim 1$ нм между ядром и оболочкой.

Следует отметить, что получение нанокompозита с высоким содержанием золота простым смешением золь наночастиц и раствора полимера проблематично, поскольку для протекания реакции обмена низкомолекулярного стабилизатора

на полимерный нужен большой избыток полимера. Вместе с тем такие нанокompозиты представляют большой практический интерес из-за возможности взаимодействия близко расположенных наночастиц. Для решения этой задачи мы разработали специальную методику концентрирования наночастиц золота в нанокompозите путем отделения несвязанного полимера. Композит, содержащий 7 мас. % наночастиц и диблок-сополимер Б-2 (табл. 3), растворяли в хлороформе, центрифугировали в течение 7–8 ч со скоро-

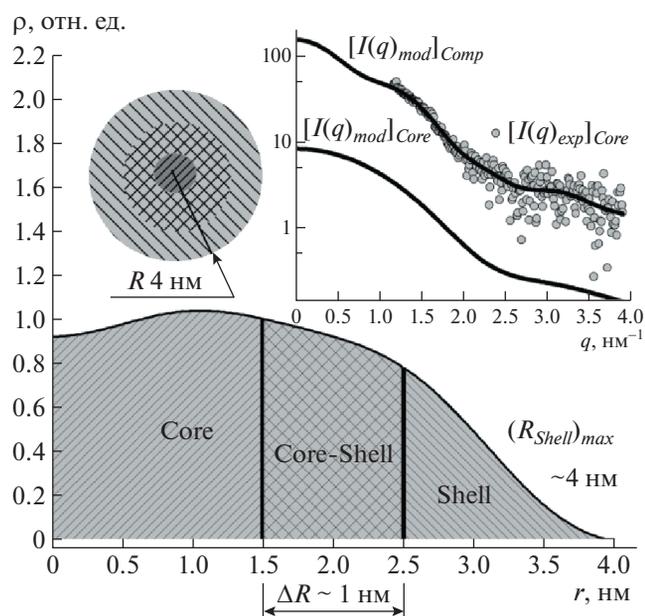


Рис. 8. Радиальное распределение плотности $\rho(r)$ для частицы того же композита, что и на рис. 7, моделируемой сферой переменной плотности. На вставке выполнено фитирование экспериментальной кривой (*Comp*) без рассеяния от агрегатов и показана интенсивность рассеяния ядром частицы (*Core*).

стью 15000 об/мин, затем быстро отделяли верхний малоокрашенный слой и повторяли с ним аналогичную процедуру. Затем собирали концентрированные остатки золя, разбавляли растворителем до исходного объема, фильтровали и регистрировали спектр поглощения. В первом цикле содержание наночастиц в композите выросло до

18 мас. %, во втором – до 28 мас. %, а в третьем – до 43 мас. %. Потери массы при концентрировании не превышали 2 мас. % за цикл. На рис. 9 приведены нормированные спектры поглощения исходных наночастиц золота, стабилизированных ТОАБ (кривая 1), и их композитов с Б-2 до (кривая 2) и после 1–3 циклов очистки (кривые 3–5) от несвязанного полимера. На спектрах наблюдается незначительный, в пределах 10 нм, сдвиг плазмонного пика в длинноволновую область спектра. Таким образом, концентрирование композитов практически не сопровождается агрегацией наночастиц.

Интересно, что исследованные композиты, несмотря на относительно невысокую молярную массу ОПЦ-блок-сополимеров, обладают хорошей пленкообразующей способностью. Как видно на рис. 10, спин-коатинг композита на основе сополимера Б-2 из раствора в хлороформе, являющегося, как и ДМФА, хорошим растворителем для обоих блоков, приводит к образованию гладкой пленки толщиной порядка 20 нм. Микрофазно-расслоенная структура не успевает сформироваться за короткое время высыхания такой пленки, однако последующая выдержка в насыщенных парах 1,4-диоксана в течение 1 суток приводит к образованию морфологии горизонтальных цилиндров, хорошо различимой на поверхности пленки. Можно предположить, что эти цилиндры представляют собой мицеллы из блоков П-4-ВП, поскольку 1,4-диоксан селективен по отношению к блоку ПС.

Таким образом, нами показано, что блок-сополимеры стирола и винилпиридина способны стабилизировать в мицеллах сферические наночастицы золота в ДМФА – хорошем растворителе

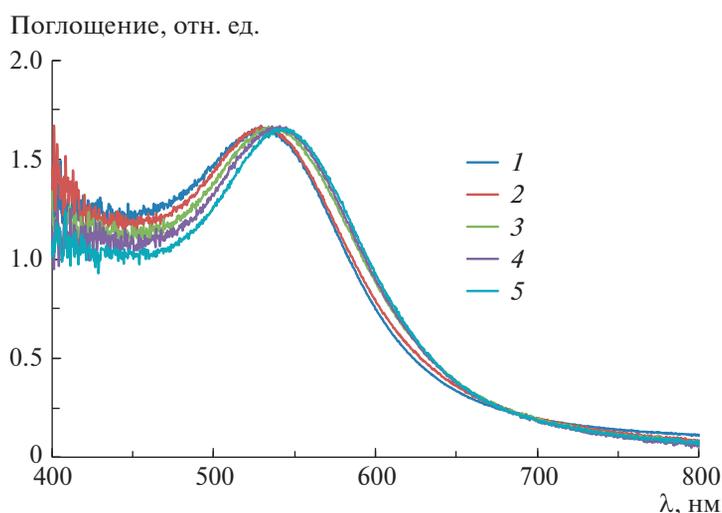


Рис. 9. Спектр поглощения золя наночастиц золота, стабилизированных ТОАБ в толуоле (1) и сополимером Б-2 в хлороформе при концентрации наночастиц в композите 6 (2), 18 (3), 28 (4) и 43 мас. % (5). Спектры для сополимера сняты при десятикратном разбавлении золя, все кривые нормированы на значение пика при 530 нм.

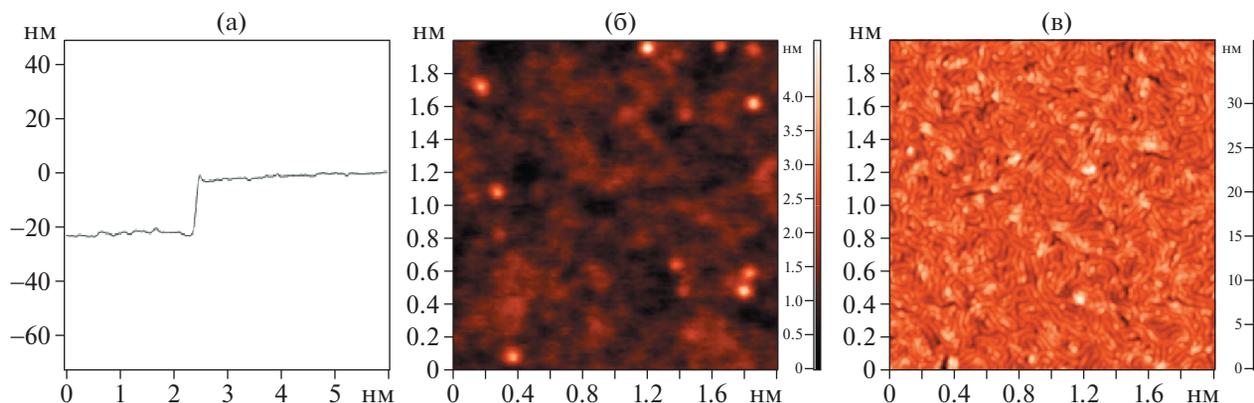


Рис. 10. Пространственный профиль пленки композита на основе сополимера Б-2, содержащего 11 мас. % наночастиц золота, (а) и топографические АСМ-изображения поверхности пленки сразу после ее получения (б) и через 1 сутки выдержки в парах 1,4-диоксана (в).

для обоих блоков со слабой селективностью (по литературным данным) по отношению к П-4-ВП. Соответствующие композиты могут быть получены заменой низкомолекулярного ПАВ на блок-сополимер, которую удобно проводить в смешанном растворителе этанол–ТГФ с последующим переносом в ДМФА. Разработана методика очистки таких композитов от несвязанного полимера с помощью центрифугирования, позволяющая достичь содержания золота в нанокompозите более 40 мас. %.

Авторы выражают признательность А.А. Ежову (МГУ им. М.В. Ломоносова и ИНХС РАН) за проведение АСМ-измерений.

Исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-03-00900).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bockstaller M.R., Mickiewicz R.A., Thomas E.L. // *Adv Mater.* 2005. V. 17. № 11. P. 1331.
2. Hoheisel T.N., Hur K., Wiesner U.B. // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 40. № 1. P. 3.
3. Sarkar B., Alexandridis P. // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 40. № 1. P. 33.
4. Boles M.A., Engel M., Talapin D.V. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 18. P. 11220.
5. Balazs A.C., Emrick T., Russell T.P. // *Science.* 2006. V. 314. № 5802. P. 1107.
6. Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 4. P. 303.
7. Gao B., Rozin M.J., Tao A.R. // *Nanoscale.* 2013. V. 5. № 13. P. 5677.
8. Saldias C., Bonard S., Quezada C., Radic D., Leiva A. // *J. Nanosci. Nanotech.* 2017. V. 17. № 1. P. 87.
9. Kennemur J.G. // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 4. P. 1354.
10. Roescher A., Möller M. // *Adv. Mater.* 1995. V. 7. № 2. P. 151.
11. Kim B.J., Bang J., Hawker C., Kramer E.J. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 12. P. 4108.
12. Fan Z., Köhn Serrano M., Agarwal S., Greiner A. // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. № 26. P. 3888.
13. Posel Z., Posocco P., Lisal M., Fermeglia M., Pricl S. // *Soft Matter.* 2016. V. 12. № 15. P. 3600.
14. Derikov Y.I., Shandryuk G.A., Talroze R.V., Ezhov A.A., Kudryavtsev Y.V. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 616.
15. Derikov Y.I., Abetz C., Shandryuk G.A., Talroze R.V., Ezhov A.A., Abetz V., Kudryavtsev Y.V., Osipov M.A. // *Polymer Science C.* 2018. V. 60. № 1. P. 78.
16. Derikov Y.I., Abetz C., Karpov O.N., Shangryuk G.A., Ezhov A.A., Kudryavtsev Y.V., Abetz V. // *Polymer Science C* 2018. V. 60. Suppl. 1. P. 240.
17. Moad G. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 1. P. 177.
18. Blakey I., Schiller T.L., Merican Z., Fredericks P.M. // *Langmuir.* 2010. V. 26. № 2. P. 692.
19. Slavin S., Soeriyadi A.H., Voorhaar L., Whittaker M.R., Becer C.R., Boyer C., Davis T.P., Haddleton D.M. // *Soft Matter.* 2012. V. 8. № 1. P. 118.
20. Semsarilar M., Abetz V. // *Macromol. Chem. Phys.* 2021. V. 222. № 1. Art. 2000311.
21. Guo J., Tardy B.L., Christofferson A.J., Dai Y., Richardson J.J., Zhu W., Hu M., Ju Y., Cui J., Dagastine R.R., Yarovsky I., Caruso F. // *Nat. Nanotechnol.* 2016. V. 11. P. 1105.
22. Rossner C., Roddatis V., Lopatin S., Vana P. // *Macromol. Rapid Commun.* 2016. V. 37. № 21. P. 1742.
23. Rossner C., Glatter O., Vana P. // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 18. P. 7344.

24. *Rossner C., Tang Q., Mueller M., Kothleitner G.* // *Soft Matter*. 2018. V. 14. № 22. P. 4551.
25. *Hamley I.W.* *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*. West Sussex: Wiley, 2005.
26. *Calderara F., Riess G.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 7. P. 2115.
27. *Vishnevetski D.V., Lysenko E.A., Plutalova A.V., Chernikova E.V.* // *Polymer Science A*. 2016. V. 58. № 1. P. 1.
28. *Du B., Zhao B., Tao P., Yin K., Lei P., Wang Q.* // *Colloid. Surf. A*. 2008. V. 317. № 1–3. P. 194.
29. *Ye X., Niroomand H., Hu S., Khomami B.* // *Colloid Polym. Sci.* 2015. V. 293. P. 2799.
30. *Nunes S.P., Behzad A.R., Peinemann K.V.* // *J. Mater. Res.* 2013. V. 28. № 19. P. 2661.
31. *Rangou S., Buhr K., Filiz V., Clodt J.I., Lademann B., Hahn J., Jung A., Abetz V.* // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 451. P. 266.
32. *Jung A., Rangou S., Abetz C., Filiz V., Abetz V.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2012. V. 297. № 8. P. 790.
33. *Peinemann K.-V., Abetz V., Simon P.F.W.* // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 12. P. 992.
34. *Chen S.-C., Kuo S.-W., Chang F.-C.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 16. P. 10197.
35. *Madhavan P., Peinemann K.-V., Nunes S.P.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013. № 6. V. 5. P. 7152.
36. *Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B.* // *Polymer Science A*. 2007. V. 49. № 2. P. 108.
37. *Saunders A.E., Sigman Jr. M.B., Korgel B.A.* // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 1. P. 193.
38. *Dou X., Wang X., Qian S., Liu N., Yuan X.* // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 38. P. 19855.
39. *Yudin I.K., Nikolaenko G.L., Kosov V.I., Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // *Int. J. Thermophys.* 1997. V. 18. № 5. P. 1237.
40. *Эскин В.Е.* *Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул*. Л.: Наука, 1986.
41. *Glatter O., Kratky O.* *Small Angle X-ray Scattering*. London: Acad. Press, 1982.
42. *Huang T.C., Toraya H., Blanton T.N., Wu Y.* // *J. Appl. Cryst.* 1993. V. 26. № 2. P. 180.
43. *Sorensen C.M., Wang G.M.* // *Phys. Rev. E*. 1999. V. 60. № 6. P. 7143.
44. *Sharp P., Bloomfield V.A.* // *Biopolymers*. 1968. V. 6. № 8. P. 1201.
45. *Leibler L.* // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
46. *Gill F.E., Murray W., Wright M.H.* *Practical Optimization*. London: Acad. Press, 1981.
47. *Dennis J.E., Gay D.M., Welsh R.E.* // *ACM Trans. Math. Softw.* 1981. V. 7. № 3. P. 348.
48. *Svergun D.I.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1992. V. 25. № 4. P. 495.
49. *Zhang L., Wang Q., Lei P., Wang X., Wang C., Cai L.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2007. V. 45. № 13. P. 2617.
50. *Zamfir M., Patrikios C.S., Montagne F., Abetz C., Abetz V., Oss-Ronen L., Talmon Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2012. V. 50. № 8. P. 16.
51. *Nieswandt K., Georgopoulos P., Abetz V.* // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. № 15. P. 2210.
52. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // *Polymer Science B*. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
53. *Ree B.J., Lee L., Satoh Y., Kwon K., Isono T., Satoh T., Ree M.* // *Polymers*. 2018. V. 10. № 12. P. 1347.
54. *Shibayama M., Karino T., Okabe S.* // *Polymer*. 2006. V. 47. № 18. P. 6446.