

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Грицко Ганни Іванівни

**Синтез та дослідження наночастинок CdS в розгалужених
зіркоподібних кополімерах декстран-поліакриламід**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:
пр.н.с. Куцевол Н. В.,
доц. Мельник Н. П.

Допустити до захисту:
зав. кафедри, д.х.н., професор
“ ___ ” _____ 2020 р.

Савченко І.О.

Київ-2020

ЗМІСТ:

ВСТУП	3
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
1.1. Особливості архітектури лінійних і розгалужених полімерів	5
1.2 Зіркоподібні полімери.....	8
1.3. Використання полімерів для отримання нанорозмірних дисперсних систем	15
2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ... ..	19
2.1. Метод динамічного світлорозсіювання	19
2.2 УФ-видима спектроскопія.....	21
2.3 Просвічуюча електронна мікроскопія.....	22
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ	23
3.1 Методики синтезу наночастинок сульфід кадмію (Cds NPs)	23
3.2. Дослідження наночастинок сульфід кадмію (Cds NPs) методами динамічного світлорозсіювання, УФ-видимої спектроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії	25
ВИСНОВКИ.....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	33

ВСТУП

Наночастинки CdS, особливо їхні квантові точки CdS (QDs), зацікавили вчених через свої унікальні напівпровідникові та флуоресцентні властивості [1-2]. У той же час, наночастинки CdS володіють хорошою фотокаталітичною активністю [3]. Завдяки своїм відмінним фізичним, хімічним та структурним властивостям, доступності, простоті підготовки та експлуатації, наноматеріали CdS можна експлуатувати в різні сфери життя.

Наночастинки CdS знайшли своє застосування у оптоелектроніці, сонячних батареях, біологічних мітках [4-6]. Їх можна використовувати для виявлення срібла з води [7]. CdS NPs використовують як пігменти для фарб через їхню хорошу термостійкість [8]. Вони мають високий потенціал застосування для діагностики та лікування раку через їх унікальні оптичні та флуоресцентні властивості. Діагностику ракових клітин проводять, накопичивши наночастинки CdS всередині ракових клітин, які потім легко візуалізувати, шляхом ультрафіолетового опромінення [9].

Проте, актуальною залишається проблема стабілізації наночастинок.

Вчені усього світу намагаються вдосконалити взаємодію між (QDs) CdS і полімерною матрицею, оскільки наночастинки CdS мають здатність до агломерації через свою велику поверхневу енергію. Полімери з функціональними групами діють як стабілізатори для наночастинок, контролюють їх розмір та покращують структуру поверхні [10]. Для покращення кон'югації наночастинок бажано використовувати розгалужені полімери, що буде ефективним для зменшення цитотоксичного впливу при біологічних застосуваннях [11]. Розгалужені полімери є ідеальними кандидатами для стабілізації CdS NPs, завдяки своїм унікальним реологічним, механічним, біомедичним властивостям, виходячи з їхньої структури, яка відмінна від лінійних полімерів [12].

Нами було синтезовано наночастинки CdS в розгалужених зіркоподібних кополімерах Декстран-Поліакриламід з різних вихідних солей, при кількох температурах та при зміні рН середовища. Також

досліджено концентраційну залежність формування золів сульфідів кадмію. Для аналізу отриманих нанокompatитів використовувались метод динамічного світлорозсіювання, УФ-видима спектроскопія та просвічуюча електронна мікроскопія.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Особливості архітектури лінійних і розгалужених полімерів

За структурою полімерного ланцюга розрізняють:

1 – лінійні високомолекулярні сполуки, макромолекули яких є відкритими лінійними ланцюгами (натуральний каучук) або з витягнутою у лінію послідовністю циклів (целюлоза)

2 – розгалужені високомолекулярні сполуки, макромолекули яких мають лінійний ланцюг з відгалуженнями (амілопектин)

3 – сітчасті високомолекулярні сполуки — тривимірні сітки, утворені відрізками ланцюгів макромолекул (вулканізований каучук) [13].

Лінійні полімери мають специфічний комплекс фізико-хімічних і механічних властивостей. Найважливішими із цих властивостей є здатність утворювати високоміцні анізотропні високоорієнтовані волокна [14] і плівки [15], здатність до великих, що довгостроково розвиваються, зворотних деформацій [16]; здатність у високоеластичному стані набухати перед розчиненням; висока в'язкість розчинів. У розчині лінійні макромолекули існують у формі статистичного клубка [17]; в залежності від розчинника клубок може розгортатися або ставати більш щільнішим. Такий комплекс властивостей обумовлений високою молекулярною масою, ланцюговою будовою, а також гнучкістю макромолекул.

При переході від лінійних ланцюгів до розгалужених, рідких тривимірних сіток і, нарешті, до густих сітчастих структур цей комплекс властивостей стає менш вираженим. Сильно зшиті полімери нерозчинні, неплавкі і нездатні до високоеластичних деформацій [18].



Рис.1.1 Структури ВМС: а) лінійна; б) розгалужена; в) просторова

Розгалуженими вважаються полімери, ланцюги яких мають більш двох кінцевих елементів. Такі ланцюги обов'язково мають точку розгалуження і не одну, з яких виходять короткі або довгі відрізки полімерних ланцюгів.

Далі описані наступні топологічні типи розгалужених полімерів:

1. Ланцюги з випадковими відгалуженнями. Число відгалужень може бути різним і тому поділяють на сильно та слабозгалужені. Їх характеризують числом відгалужень на ланцюг, довжиною відрізка між розгалуженнями та молекулярною масою відгалужень.

2. Гребнеподібними полімери називають тоді, коли бічні відгалуження (вони можуть бути достатньо довгі), приєднані до основного ланцюга більш менш регулярно. Зазвичай функціональність вузлових точок відгалужень відповідає трьом , але є і полімери з функціональністю 4 (так звані «сорока ніжки»), а коли - 6, то називаються «колючий дріт». Однак, якщо відгалуження розташовані дуже щільно , то ми отримуємо одномірні полімерні щітки.

3. Зіркоподібні полімери – характеризують кількістю відгалужень (променів), які виходять із одного центру, функціональністю (ϕ) та молекулярною масою відгалуження. Зазвичай вважають, що всі відгалуження рівної довжини, але коли при $\phi=3$ дві з них короткі і одна

довга – то називаються Т- полімерами ,а якщо 1 коротка і 2 довгі – Y – полімерами.

4. Н-полімери – це такі ВМС , у яких на обох кінцях ланцюга знаходяться два розгалуження однакової довжини. Вони характеризуються молекулярною масою відгалужень і молекулярною масою основного ланцюга. Якщо на кінцях більше двох відгалужень, то це рот-рот – полімери.

5. Дендримери – структури аналогічні зіркоподібним, але перше розгалуження , що виходить із центру називається перше покоління, воно розгалужується на кінцях, генеруючи друге покоління, яке у свою чергу генерує третє покоління і т.д. [19].

Дендримери – це клас синтетичних макромолекул з деревоподібною структурою. Порівняно з традиційними лінійними полімерами дендримери мають такі переваги для біомедичних застосувань :

1. Відмінна монодисперсність дендримерів дозволяє відтворювати фармакодинамічну та фармакокінетичну поведінку, тоді як полідисперсність традиційних полімерів викликає серйозні обмеження у фармакодинамічних та фармакокінетичних аспектах під час клінічних випробувань.

2. Чітко визначений розмір, структура і молекулярна маса дендримерів підходить для різних застосувань і наукоцям потрібно тільки вибрати належну генерацію дендримеру.

3. Висока щільність поверхневих функціональних груп на дендримерах забезпечує синергетичне/мультивалентне зв'язування у розпізнаванні ліганду/рецептора.

4. Глобулярна структура дендримерів дозволяє їм імітувати білки без імуногенності.

5. Дендримери з хорошою розчинністю та високою реактивністю можуть бути модифіковані різними лігандами такими як орієнтація на фрагменти, зонди для візуалізації та біосумісні ліганди для специфічної

терапії. Завдяки цим унікальним властивостям представляють великий інтерес для дослідників у доставці ліків та генів [20].

6. Гіперрозгалужені полімери – до них можна віднести і дендримери, але із-за їх регулярної будови їх відокремили від ГРРП, оскільки останні мають нерегулярну будову та їх отримують звичайними методами полімеризації або поліконденсації [19].

1.2 Зіркоподібні полімери

Зіркоподібні полімери були синтезовані та охарактеризовані ще з 1980 років. Зіркоподібні полімери, так само як і дендримери можуть використовуватись для фармацевтичних застосувань . Вони можуть виступати як системи доставки ліків у яких біологічно активні молекули розміщуються на ланцюгах «зірки». Хорошою ідеєю є використання зіркоподібних полімерів з двома різними довжинами ланцюгів . Коротші будуть утримувати ензими, а довгі ланцюги з неактивними функціональними групами, створюватимуть захист для цих біологічно-активних речовин [21].

Зіркоподібні полімери складаються з декількох лінійних ланцюгів , з'єднаних в одній точці . Їх можна розділити на дві категорії за хімічним складом «ланцюгів » на гомоланцюгові або гетероланцюгові , так як показано на рис.1.2

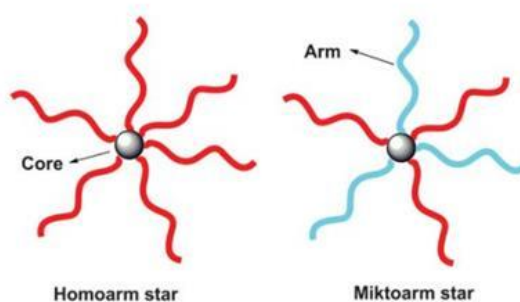


Рис .1.2 Схематичне зображення зіркоподібних полімерних структур

Номоarm зіркоподібні полімери складаються з симетричних ланцюгів, однакової молекулярної маси та ідентичної хімічної структури. Завдяки цій класифікації, зіркоподібні блок-кополімери можна класифікувати, як гомоармічні зіркові полімери, у яких кожен складається з

однакових кополімерів (диблоки, триблоки та ін). Навпаки мікроарми містять два або більше видів ланцюгів з різною хімічною структурою та молекулярною масою (Рис.1.2) .

Зіркоподібні полімери зазвичай синтезують за допомогою одного з трьох поширених методів (Рис.3) : core-first, arm-first, та coupling-onto. Ці три методи відрізняються один від одного через використання послідовності для формування ядра та «рук».

1.Core-first. У цьому методі багатофункціональні ініціатори використовуються для росту «ланцюгів» за допомогою «живої» полімеризації.

2.Arm-first. Здійснюється шляхом з'єднання телекілічних попередньо створених лінійних рук . Зазвичай використовують дивінілову сполуку для утворення зіркоподібних полімерів з міцно зшитим ядром.

3.Coupling-onto. Цей метод передбачає приєднання попередньо синтезованих лінійних «рук» з реактивними функціональними групами до багатофункціонального «ядра» за допомогою реакції лігування [22].

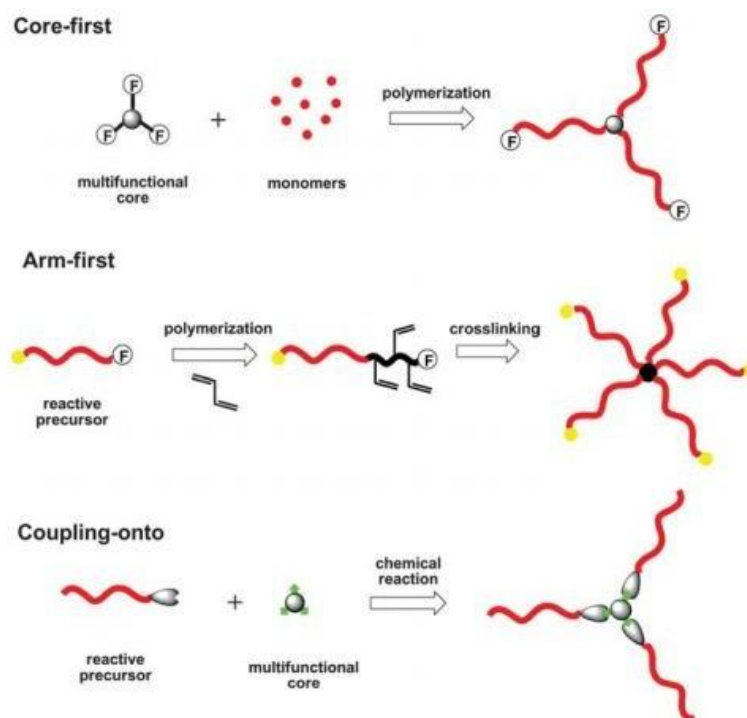


Рис .1.3 Загальні методика синтезу зіркоподібних полімерів [22]

Завдяки особливостям структури місцева концентрація функціональних груп у розгалужених полімерах значно вища ніж у лінійних, тому вони є високоперспективними матеріалами для нанохімії та нанотехнологій, також у біомедичних та технологічних цілях. Вченими синтезовано водорозчинні розгалужені полімери контрольованої внутрішньої структури з зарядженими функціональними групами, які здатні захоплювати полівалентні металеві іони [23].

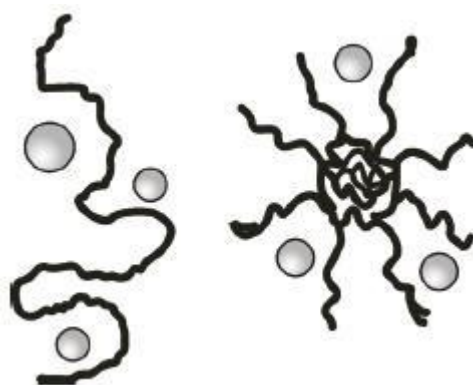


Рис. 1.4 Схематичне зображення формування наночастинок в лінійній та розгалуженій полімерній матриці [29]

Зіркоподібні полімери можуть бути синтезовані шляхом кополімеризації.

Кополімери – це полімери синтезовані з двох або більше видів мономерів. Завдяки варіюванню складу та виду комомера, можна змінювати властивості кополімера. Через різну комбінацію комономерів кополімери можуть бути класифіковані як випадкові чи статистичні, блок або сегментовані кополімери, прищенлені кополімери, чергуючі кополімери, статистичні кополімери [24]. Також з'явилися нові типи полімерів, градієнтні (*gradiented*) та аперіодичні (*aperiodic*) кополімери (Рис.1.4).

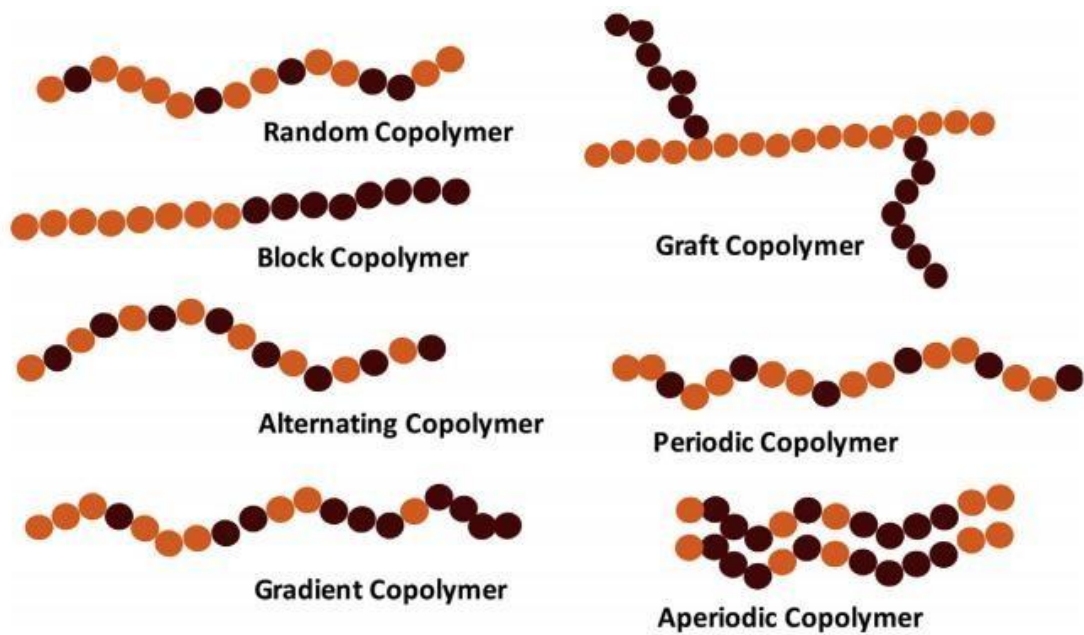


Рис. 1.4 Типи кополімерів.

Блок кополімери – це специфічний клас кополімерів, у якому хімічно різні мономерні відрізки згруповані у дискретні блоки вздовж полімерного ланцюга [25]. Рис. 1.5 показує деякі з будов блок-кополімерів (терполімерів) такі як, лінійні, розгалужені та циклічні молекулярні архітектури.

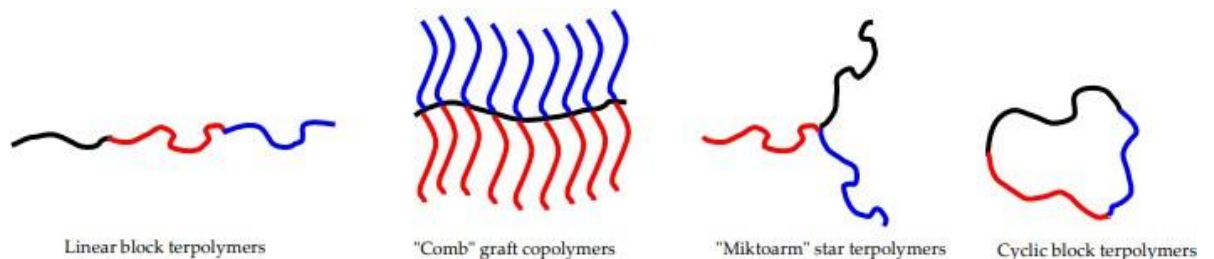


Рис. 1.5 Різновиди архітектур терполімерів.

Відомо 3 основних методи синтезу прищеплених кополімерів :

1. **Grafting onto метод** – метод, в якому попередньо синтезовані ланцюги щеплять до основного. Місця розгалужень утворюються в результаті хімічної модифікації ланок основного ланцюга або при кополімеризації з мономерами. Такий метод має перевагу в тому, що можливо попередньо визначити молекулярні маси основного та бічних ланцюгів, точно визначення кількості прищеплень. Однак, недоліком є те, що неможливо контролювати послідовність вузлів прищеплень вздовж

основного ланцюга. За допомогою цього методу майже не можливо отримати зіркоподібні структур, через значний розмір полімерних ланцюгів.

2. Grafting through метод макромономерний синтез. Складається з двох послідовних етапів : синтез макромономерів (бічних ланцюгів) і мономерів, які формують основний ланцюг . Дозволяє отримати кополімери з великими і досить близькими відстанями між прививками. Недоліком цього методу є полідисперсність, обумовлена різною довжиною основного ланцюга.

3. Grafting from метод передбачає формування активних центрів вздовж активного ланцюга (синтез мактроініціатора) і ріст бокових ланцюгів з активних центрів шляхом полімеризації мономерів. За допомогою цього методу синтезу можна отримати значну кількість розгалужень (прививок) .Розподілення прививок вздовж основного ланцюга досить рівномірне. Недоліком є неможливість прямо визначити розмір бокових ланцюгів, а тільки після хімічної деструкції основного ланцюга кополімера, визначали молекулярну масу бічних ланцюгів [19].

Однією з багатьох переваг блок- кополімерів є можливість створювати потрібну будову (сферичну, циліндричну, пластинчасту). Цього можна досягти, варіюючи різноманітними параметрами, такими як параметр взаємодії Флорі-Хюгінса, ступінь полімеризації та об'ємна частка [26].Завдяки створенню бажаної будови можна досягти властивостей які будуть корисними .

Наприклад, синтезовано прищеплений полієфірамідний кополімер з електроактивним тетраліном (PEA-g-TA) задля створення біоматеріалу, який є біодеградуєчим , має хорошу електроактивність та володіє чудовими механічними властивостями. Використовуючи цей кополімер дослідникам вдалося зменшити кислотність продуктів розпаду, підвищити міцність і ввести функціональні групи, що будуть ефективними для подальших модифікацій [27].

Прищеплена кополімеризація – один з методів отримання зіркоподібних та щіткоподібних полімерів. За допомогою цього методу синтезували ряд кополімерів Декстран – Поліакриламід (Д-ПАА) з різною молекулярною масою полісахаридних ланцюгів та з різною кількістю прищеплених поліакриламідних ланцюгів при варіюванні їх довжини [28].

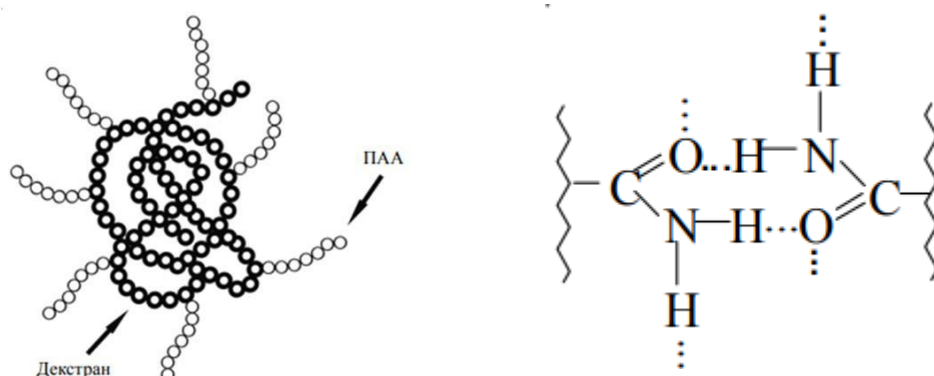


Рис. 1.6 Схематичне зображення макромолекули Д-ПАА [28]

Декстран в процесі кополімеризації зберігає конформацію компактного клубка, на який прищеплюються довгі поліакриламідні ланцюги. Макромолекули декстрану у розчині мають клубкоподібну форму за рахунок утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків.

Розгалужені кополімери Д-ПАА синтезували методом радикальної прищепленої кополімеризації (рис 1.7), використовуючи редокс систему Ce(IV)/HNO_3 для ініціювання кополімеризації. Оскільки, у даному випадку радикали виникають виключно на полісахаридному ланцюзі, то не відбувається гомополімеризація Акриламід-Акриламід. В процесі ініціювання проходить розрив ковалентного зв'язку C-C і утворюється радикал на атомі C [28].

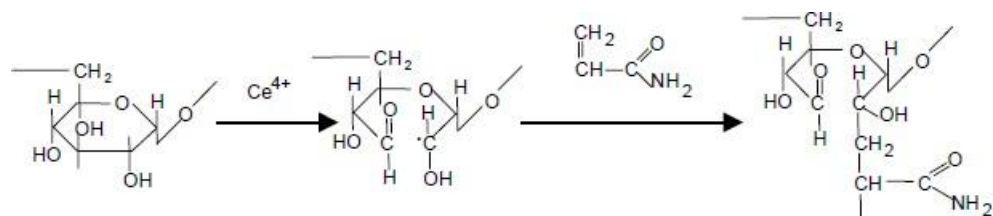


Рис.1.7 Реакція прищепленої кополімеризації Д-ПАА

Зіркоподібні кополімери Декстран-поліакриламід можна розглядати як сферичні щітки з декстрановим ядром і поліакриламідними ланцюгами.

В залежності від молекулярної маси декстрану, довжини та кількості прищеплених поліакриамідних ланцюгів були отримані зіркоподібні структури особливих конформаційних форм. В кополімерах Д20-ПАА5 (декстран з молекулярною масою 20000 та з 5 поліакриламідними ланцюгами) конформація прищеплених ланцюгів є черв'якоподібною, а в Д70-ПАА5 (декстран з молекулярною масою 70000) – грибоподібна [29].

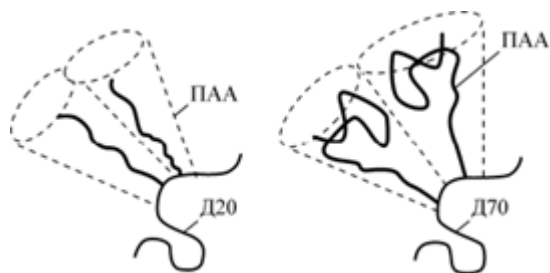


Рис.1.8 Схематичне зображення фрагмента макромолекули Д20-ПАА5 і Д70-ПАА5 [29].

Відомо, що внутрішня структура розгалуженого полімеру Д-ПАА у водних розчинах є більш компактною ніж лінійних полімерів. На компактність макромолекулярного клубка впливають конформація прищеплених ланцюгів та їх кількість [23]. Кополімери Д70-ПАА10 складаються з біосумісних компонентів – декстрану та поліакриламідну, які є не токсичними, водорозчинними, їхні макромолекули мають розмір приблизно 100 нм. з лігандами, що здатні координувати мультивалентні металеві іони [56]. Завдяки особливостям молекулярної структури, яка забезпечує високу локальну концентрацію функціональних груп, розгалужені полімери набагато ефективніше стабілізують наночастинки порівняно з їх

лінійними аналогами [29]. Кополімери Д-ПАА можуть використовуватись як наноконтейнери для високоефективної доставки ліків у ракові клітини [58].

Досліджено, що макромоллекули водорозчинних полімерів, завдяки біосумісності з клітинами живих полімерів можна використовувати як транспортери лікарських препаратів до специфічних ділянок організму.

Цільова доставка ліків у наноконтейнерах має такі переваги :

- 1) можна доставляти лікарські препарати безпосередньо в уражені клітини
- 2) наноконтейнери допомагають зменшити шкідливий вплив ліків на здорові клітини.

1.3 Використання полімерів для отримання нанорозмірних дисперсних систем.

Нанорозмірні частинки (НЧР) являють собою високоактивні частинки з сильно розвиненою поверхнею, що обумовлює протікання всіляких, часто небажаних, мимовільних процесів. Вони чутливі до домішок, швидко зв'язуються одна з одною при підвищенні концентрації в розчині, кип'ятінні та збовтуванні розчину; ці процеси зазвичай незворотні. Тому тут одним з найважливіших завдань є підвищення їх стійкості. Це, в першу чергу, досягається застосуванням різноманітних стабілізаторів, в якості яких спочатку використовували низькомолекулярні органічні сполуки (карбонові кислоти, спирти, амідни тощо) і природні полімери (желатин, гуміарабік, агар-агар, крохмаль, целюлоза та ін.). В останні роки для цих цілей все частіше стали застосовувати синтетичні полімери.

Аналізуючи можливість формування наноструктур в полімерних системах, в першу чергу, варто звернути увагу на особливості будови полімерних молекул. На стабілізацію частинок впливають природа полімеру, його функціональні групи, а у випадку кополімерів навіть склад і розподіл ланок у ланцюзі кополімеру. Можливість стеричної стабілізації визначається тим, що просторові розміри навіть порівняно низькомолекулярних сполук

співставні з радіусом дії Лондонівського притягання чи перевищують його. Макромолекули полімерів з $M > 10^4$ мають саме такі розміри, які необхідні для стабілізації дисперсних частинок (звісно, необхідно, щоб макромолекули викликали відштовхування частинок).

Взаємодія захисного полімеру з частинкою може здійснюватися двома способами. Перший передбачає прикріплення макромолекул до поверхні частинок, наприклад, шляхом фізичної адсорбції. Під фізичною адсорбцією розуміють процеси, зумовлені силами Ван-дер-Ваальса, дипольними взаємодіями або слабкими, що легко руйнуються водневими зв'язками.

Другий спосіб базується на хемосорбції макромолекул з розчину. При цьому незалежно від форми макромолекул (розгорнутої або глобулярної) взаємодія їх з наночасточками визначається числом полярних груп адсорбованого полімеру на одиниці поверхні. Причому важливо, щоб полімер не просто містив певну кількість полярних груп, а щоб ці групи вступали в інтенсивну взаємодію з поверхневими атомами.

На спосіб взаємодії полімеру з частинками істотний вплив має рН розчину [52]. Так, при низьких значеннях рН взаємодія полізаакраунефіра з червоним золем золота обумовлена оборотною електростатичною взаємодією, а при високих значеннях рН - міцним координаційним зв'язуванням макромолекул із частинками. При середніх значеннях рН спостерігається конкуренція двох типів взаємодії.

Слід зазначити, що стабілізація наночастинок за допомогою високомолекулярних сполук – один із найважливіший розділів сучасної науки про полімерні колоїди, що досліджує закономірності виникнення дисперсних систем із сильно розвиненою міжфазною поверхнею, їх кінетичну і агрегативну стійкість, різноманітні поверхневі явища на міжфазних границях і адсорбцію макромолекул з рідких середовищ на твердих поверхнях [30]. Створення надмолекулярних структур, з активним препаратом дозволяє нам реалізувати цільову доставку речовини до певної визначеної області. Крім того, наноносії можуть змінювати фармакокінетику

та фармакодинаміку лікарських засобів, підвищуючи їх ефективність та знижуючи токсичність. Основними вимогами до матриць комплексів-носіїв лікарських препаратів є біосумісність та біодеградація. З цієї точки зору великий інтерес викликає декстран та його похідні [31].

Так, полімерні молекули можуть стабілізувати наночастинки у розчині, шляхом обгортання їх та запобігання процесу агрегації. Більше того, полімер може бути використаний в якості матриці, в процесі синтезу, для отримання наночастинок контрольованого розміру та морфології, а також створення більш складної гібридної системи, яка складається з наночастинок та лікарського засобу [32].

Останні розробки в галузі нанотехнологій довели, що багато нових пристроїв майбутнього будуть ґрунтуватися на властивостях наноматеріалів [33]. У багатьох дослідженнях повідомляється про успішне використання синтезу НЧ у міцелах і везикулах [34, 35], зворотних мікроемульсіях [36, 37], матрицях сегрегованих блок-кополімерів [38, 39], порах поліакриламідних гелів [40], плівках Ленгмюра–Блоджетта [41,42,34].

Наночастинки напівпровідникових матеріалів привернули велику увагу завдяки своїм унікальним властивостям та потенційному застосуванню. Вони виявляють зовсім інші фізико-хімічні властивості, ніж їх основні аналоги, завдяки збільшенню відносної площі поверхні та квантового утримання [43].

Розмір частинок і морфологію цих наноматеріалів можна легко змінити, а отже, можна досягти підвищення їх різноманітних властивостей, таких як реактивна міцність, оптоелектронна, електрична, магнітна поведінка тощо, і нарешті їх потенційне застосування [44].

Сульфід Кадмію (CdS) – це прекрасний напівпровідниковий матеріал II–VI групи з шириною забороненої зони 2.42 eV при кімнатній температурі.

CdS володіє хорошою видимістю виявлення світла, порівняно з іншими напівпровідниковими металами, що може використовуватись для кількісного визначення нуклеїнових кислот [45]. Наночастинки CdS високо

резисцентні до фотознебарвлення та люмісцюють яскраво та стійко. Використання функціоналізованих CdS наночастинки як флуоресцентний зондів є простим, високочутливим та недорогим методом [46]. Вченими досліджено періодичну фотокаталітичну активність CdS наночастинок. Фотокаталітична реакція вмикається і вимикається стохастично (непередбачувано), не зважаючи на те, що освітлення залишається постійним [47] .

Відомо багато різноманітних методів синтезу наночастинок CdS таких як золь-гель метод, хімічне осадження, сольвотермальний метод, розпилювальний піроліз, зелений синтез, суспензійно-колоїдний метод.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Метод динамічного світлорозсіювання

Метод динамічного розсіювання світла (Dynamic light scattering (DLS) або Quasi-Elastic Light Scattering (QELS) та Photon Correlation Spectroscopy (PCS)) є найбільш поширеною методикою вимірювання розміру частинок у нанометровому діапазоні. В останні роки цей метод розвинувся у потужний інструмент для дослідження розподілів розмірів субмікронних частинок у рідких розчинах. Він є одним з найвідоміших, неруйнівних, відтворюваних фізико-хімічних методів, що використовуються для характеристики і вивчення полімерів і колоїдів [48]. DLS надає корисну інформацію щодо кінетики процесу агрегації і в той же час дає кількісне вимірювання розмірів частинок, які утворились [53].

В основі методу динамічного розсіювання світла лежить аналіз флуктуацій інтенсивності світла, розсіяного частинками, що знаходяться в стані хаотичного броунівського руху (Рис 9). В результаті аналізу флуктуацій визначається коефіцієнт дифузії і розраховується характерний розмір частинок.

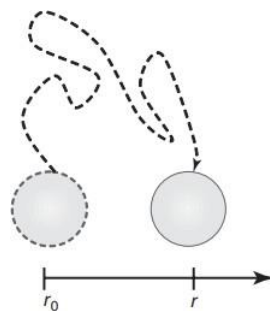


Рис. 2.1 Ілюстрація броунівського руху наночастинки в двох вимірах [49].

Лазерне випромінювання проходить крізь кювету, де вільно рухаються, в рідині, частинки. Випромінювання розсіюється на них під певним кутом та реєструється детектором випромінювання. Для зареєстрованих залежностей інтенсивностей розсіяного світла вимірювання від часу визначають автокореляційні функції. Згасання та

частота флуктуацій і відносно від автокореляційних функцій залежить від розмірів частинок: на великих частинка флуктуації згасають повільніше, а на маленьких – швидше (Рис.2.2).

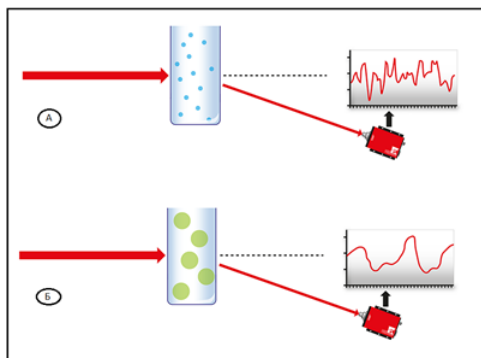


Рис.2.2 Гіпотетичне розсіювання світла 2 зразків з різними розмірами часточок: А – менші часточки ; Б – більші часточки

Автокореляційна функція інтенсивності G , затухає за експоненціальним законом, зі швидкістю, яка визначається дифузією досліджуваних частинок.

$$G = \int_0^{\infty} I(t)I(t+\tau)dt = B + Ae^{-2q^2D\tau}$$

Де B - це базова лінія, A - амплітуда, і D - коефіцієнт поступальної дифузії.

Модуль хвильового вектора розсіювання (q) визначається нижченаведеними рівнянням, де \tilde{n} - це коефіцієнт заломлення розчинника,

λ_0 – довжина хвилі лазера в вакуумі, і θ - кут розсіювання:

$$q = \frac{4\pi\tilde{n}}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

На підставі вимірної швидкості броунівського руху безпосередньо розраховується коефіцієнт поступальної дифузії D частинок. Цей коефіцієнт дифузії пов'язаний з гідродинамічним діаметром частинок d (H) рівнянням Стокса-Ейнштейна:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

$d(H)$ – гідродинамічний діаметр;

D – коефіцієнт поступальної дифузії;

k – постійна Больцмана;

T – абсолютна температура;

η – в'язкість;

Для аналізу розмірів наночастинок часто використовують прилад Zetasizer Nano ZS . Він призначений для точного виявлення агрегатів , може вимірювати невеликі за об'ємом концентровані чи розведені зразки [54].

Динамічне розсіювання світла (ДРС) використовували для аналізу особливостей розмірних розподілів наносистем, які, крім макромолекул, містили наночастинок CdS. Динамічне світлорозсіювання було досліджено на Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments Ltd., UK), на якому встановлено He-Ne лазер (4 Мв) із довжиною хвилі 632.8 нм, при куті розсіювання 60°.

2.2 УФ-видима спектроскопія

УФ-видима спектроскопія вимірює згасання (розсіювання + поглинання) світла, що проходить через зразок. Наночастинок мають унікальні оптичні властивості, чутливі до розміру, форми, концентрації, стану агломерації та показника заломлення біля поверхні наночастинок, що робить УФ-видиму спектроскопію цінним інструментом для ідентифікації, характеристики та дослідження наноматеріалів.

УФ- видима спектроскопія використовувалась для дослідження впливу температури та рН середовища на розмір та форму синтезованих наночастинок CdS в розгалужених зіркоподібних кополімерах Декстран-Поліакриламід. Дослідження проводились в діапазоні довжин хвиль 200-800 нм з використанням кварцових кювет товщиною 1 см. Уф-спектри наносистем CdS були отримані за допомогою Varian Cary 50 scan УФ-спектрометр (Пало-Альто США).

2.3 Просвічуюча електронна спектроскопія

Розмір та розподіл наночастинок за розмірами – це важливі характеристики наночастинок для застосування їх в різних сферах.

Просвічуюча електронна спектроскопія (або її ще називають Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ)) - це техніка, яка використовує електронний промінь для зображення зразка наночастинок, що забезпечує набагато більшу роздільну здатність, ніж це можливо за допомогою методів візуалізації на основі світла. ТЕМ є кращим методом прямого вимірювання розміру наночастинок, розміру зерен, розподілу розмірів та морфології. ТЕМ працює на тих же основних принципах, що і світловий мікроскоп, але замість світла використовує електрони. Оскільки довжина хвилі електронів набагато менша, ніж у світла, оптимальна роздільна здатність, доступна для зображень ТЕМ, на багато порядків краща, ніж у світлового мікроскопа. Це метод електронної спектроскопії, в якому зображення формується в результаті проходження електронного пучка через прозорий для електронів зразок.

Для проведення досліджень методом ПЕМ використовують прозорі електронні мікроскопи, що представляють собою високовакуумні високовольтні пристрої, що дозволяють визначати розмір, форму і будову речовини шляхом аналізу кутового розподілу електронів, що пройшли через зразок.

Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) використовувалась для дослідження впливу кислотності середовища на морфологію розподілення наночастинок CdS у полімерній матриці.

Краплю розчину об'ємом 5 мкл наносили на.... та давали час для адсорбції (1 хв.) . Розчин, що в надлишку видаляли за допомогою фільтрувального паперу . Дослідження CdSNPs проводили використовуючи ПЕМ (Techai G2) та ПЕМ (CM12 – FEI , Ейндховен, Нідерланди). Для отримання мікрофотографій були використані камери Megaview SIS на CM12 і ssCCD Eagle на Techai.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Методики синтезу наночастинок сульфїду кадмію (Cds NPs) .

Наночастинки сульфїду кадмію (Cds NPs) синтезували взаємодією різних солей кадмію, а саме $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdI_2 , $CdSO_4$, з Na_2S . Для дослідження впливу рН на розмір та морфологію наночастинок , кислотність змінювали з використанням HCl . Досліди проводили з різними концентраціями солей , визначивши певну оптимальну концентрацію . Нанокompозити отримували при двох різних температурах: $T = 11^{\circ}C$, $T = 17^{\circ}C$. Синтези були проведені *in situ* в полімерній матриці . Розгалужені зіркоподібні кополімери Декстран - поліакриламід були отримані відповідно до шляхів синтезу, описаних в роботі [29] .

Використовували розчини полімерів з концентрацією 0,1 % за масою.

0,05 г. полімеру поміщали у суху колбу об'ємом 50 мл. Далі приливали по 15-20 мл. дистильованої води , очікуючи повного розчинення полімеру. Розчин доводили до мітки , доливаючи дистильовану воду та витримували добу , для забезпечення дифузії макромолекул у весь об'єм розчинника .

Синтез наночастинок Cds NPs із різних вихідних солей проводився при кімнатній температурі, шляхом додавання до 2 мл водного розчину полімеру ($C = 0,1M$) 0,07 мл. 0.1 M розчинів (1- $CdCl_2$; 2- $CdBr_2$;3- CdI_2 ; 4- $CdSO_4$), далі перемішували протягом 20 хв. до встановлення рівноваги , а потім повільно додавали (каплями) 0,07 мл. 0,1 M Na_2S і перемішували ще 20 хв. Поява жовтого забарвлення свідчила про утворення CdSNPs .

Синтез наночастинок CdSNPs при двох різних температурах:, а саме, при $T = 11^{\circ}C$ та, $T = 17^{\circ}C$ проводився наступним чином: при температурі

$17^{\circ}C$ до 2 мл водного розчину полімеру ($C = 0,1M$), додавали 0,07 мл. 0.1 M $CdSO_4$, далі перемішували протягом 20 хв. до встановлення рівноваги , а потім повільно додавали (каплями) 0,07 мл. 0,1 M Na_2S і

перемішували ще 20 хв. Поява жовтого забарвлення свідчила про утворення CdSNPs .

При температурі 11° С до 2 мл водного розчину полімеру (C = 0,1M) , додавали 0,04 мл. 0.1 М **CdSO₄**, далі перемішували протягом 20 хв. до встановлення рівноваги, а потім повільно додавали (каплями) 0,04 мл. 0,1 М **Na₂S** і перемішували ще 20 хв. Поява жовтого забарвлення свідчила про утворення CdSNPs .

Також проводився синтез CdNPs при різних рН наступним чином: до 2 мл водного розчину полімеру (C = 0,1M) при кімнатній температурі , додавали 0,07 мл. 0.1 М **CdCl₂** та відповідно кожен розчин підкислювали певною кількістю 0,002М HCl (Див. табл..3.1) , далі перемішували протягом 20 хв. до встановлення рівноваги , а потім повільно додавали (каплями) 0,07 мл. 0,1 М **Na₂S** і перемішували ще 20 хв. Поява жовтого забарвлення свідчила про утворення CdSNPs .

Таблиця 3.1

№ розчину	V (HCl) мл , C=0,002M	pH
1	0,01	5,03
2	0,02	4,73
3	0,03	4,55
4	0,04	4,43
5	0,05	4,34

Аналогічно отримували наночастинки із **CdSO₄**. До 2 мл водного розчину полімеру (C = 0,1M) , додавали 0,07 мл. 0.1 М **CdSO₄** та відповідно кожен розчин підкислювали певною кількістю (див.Табл.3.2) 0,002М HCl, далі перемішували протягом 20 хв. до встановлення рівноваги, а потім повільно

додавали (каплями) 0,07 мл. 0,1М Na_2S і перемішували ще 20 хв. Поява жовтого забарвлення свідчила про утворення CdSNPs .

Таблиця 3.2

№ розчину	V (HCl) мл , C=0,002M	pH
1	0,01	5,03
2	0,03	4,55
3	0,05	4,34

3.2. Дослідження наночастинок сульфід кадмію (CdS NPs) методами динамічного світлорозсіювання, УФ-видимої спектроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії.

Для синтезу наночастинок CdS були використані як матриці кополімери зіркоподібної будови Д70-ПАА10, основні характеристики цих кополімерів , наведені у таблиці 3.3

Таблиця 3.3

Молекулярні параметри кополімерів Д70-ПАА10 , визначені методом SEC-LS-Rf та віскозиметрії

Таблиця 3.3

Зразок	$M_w \times 10^{-6}$	R_g , нм	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{R_g^2}{M_w} \times 10^9$	$[\eta]$, дл/г	X, %
Д70-ПАА10	1,70	71	1,66	2,97	3,68	4,29

LS детектор чутливий до високомолекулярної фракції полімеру, а Rf детектор дозволяє проаналізувати низькомолекулярні фракції.

Використання двох детекторів дало можливість оцінити полідисперсність

кополімерів. Оскільки $X=4,29\%$, це підтверджує той факт, що молекула зіркоподібна. Відношення $\frac{R_g^2}{M_w}$ є мірою компактності молекулярної структури розгалужених полімерів. Полімер відіграє роль матриці, виконуючи функцію ядерного зв'язування та стабілізуючого агента одночасно. Вони підвищують стійкість наночастинок, вводячи стеричне та / або електростатичне відштовхування між ними [57].

Відомо, що не тільки хімічна природа полімерної матриці може впливати на розмір та агрегацію золей, але і умови синтезу. Тому були проведені попередні дослідження синтезу наночастинок CdS в полімерній матриці розгалуженого кополімеру D70-ПАА10 при двох температурах: 11°C і 17°C .

На Рис.3.1.(а,б) представлено фото золей при різних температурах, як видно із рисунка при нижчій температурі, спостерігається різниця кольору золей, а відповідно, і розмірів наночастинок CdS. Світложовтий розчин (а) може свідчити про утворення наночастинок маленьких розмірів, а більш інтенсивний темніший жовтий (б), про те що утворились агрегати, тобто наночастинок більших розмірів.

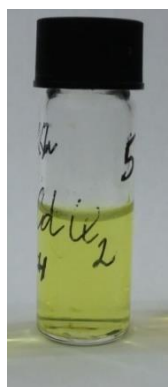


Рис.3.1. Фото золей при різних температурах : а) — 11°C ; б) — 17°C

Метод DLS ефективно використовувався для докладного вивчення процесу синтезу золів CdS. Результати DLS для наносистеми D-g-PAA / CdS NPs виявили наявність декількох типів нанооб'єктів розсіювання. Розподіл за гідродинамічним діаметром для наносистем D-g-PAA / CdS NP при 25°C

наведені на Рис.3.2.1. 1 та Рис.3.2.2. Перший пік кривих розсіювання розподілу за розмірами відповідає індивідуальним CdS NPs. Наночастинки сульфїду кадмію розміром 5 - 20 нм. Другий пік (140-400 нм) відповідає агрегатам макромолекул D-g-РАА з включеними CdS NPs всередині. Це очевидно, тому що розмір окремих макромолекул D-g-РАА при цій температурі дорівнює 75-80 нм.

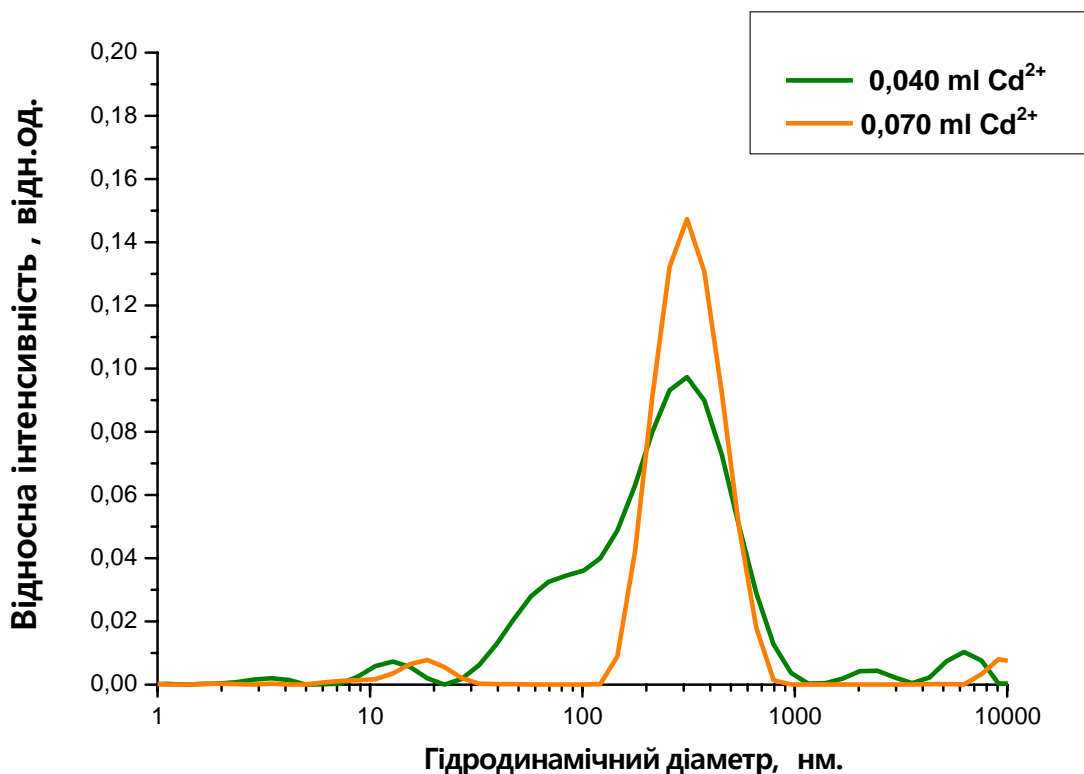


Рис.3.2. Розподіл за гідродинамічними розмірами в наносистемах D-g-РАА синтезованих при рН=5.03 , з розчину різної концентрації вихідної солі **CdSO₄** (0.1 М) : 0.04 мл. (зелена крива), 0,07 мл.(жовта крива).

Рис.3.2. демонструє порівняльну характеристику наносистем D-g-РАА / CdS NP, синтезованих, починаючи з різної початкової концентрації розчину солі CdSO₄. При більш високій початковій концентрації солі кадмію утворюються наночастинки розміром 16-20 нм. У випадку менших початкових концентрацій ми отримали менші наночастинки розміром 10-14 нм, а також пік вільного полімеру при 75-80 нм та агрегати при 280-350 нм.

Можна зробити висновок, що при меншій початковій концентрації CdSO_4 , не ввесь полімер бере участь у стабілізації наночастинок сульфїду кадмію.

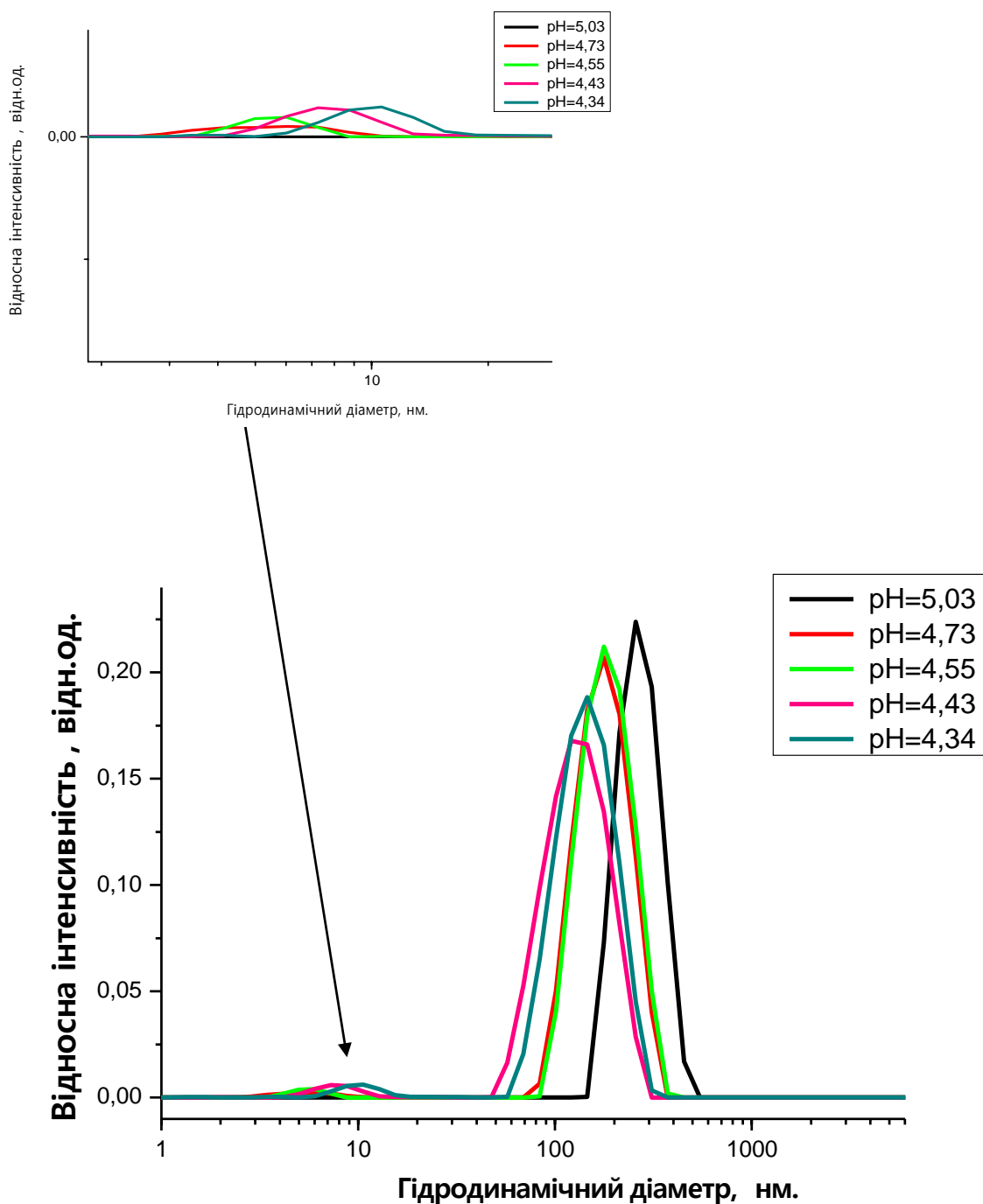


Рис. 3.3 Розподіл за гідродинамічними розмірами в наносистемах D-g-РАА/CdS NPs синтезованих при різних значеннях рН з розчину вихідної солі CdCl_2 .

Рис. 3.3 демонструє порівняльну характеристику наносистем D-g-РАА / CdS NP, синтезованих при різних значеннях рН, з вихідної солі розчину

CdCl₂. Ми бачимо, що зниження значення рН призводить до утворення більших наночастинок сульфїду кадмію та зменшення розміру агрегатів макромолекул D-g-РАА з включеними CdS NPs всередині. Слід також зазначити, що менші наночастинок сульфїду кадмію формуються з хлориду кадмію (Рис. 3.3) як вихідної солі, порівняно з сульфатом кадмію (Рис. 3.2) при однакових значеннях рН.

Зображення TEM синтезованих золів CdS в розчині кополімеру D-g-РАА при різних значеннях рН представлені на Рис.3.3. 3 (А, В, С). Показано, що при більш низьких значеннях рН утворюються трохи більші наночастинок та загалом більш агрегативно стійкі золі. Видно утворення великих агрегатів при більш високих значеннях рН. Ці результати корелюють з результатами вимірювань DLS.

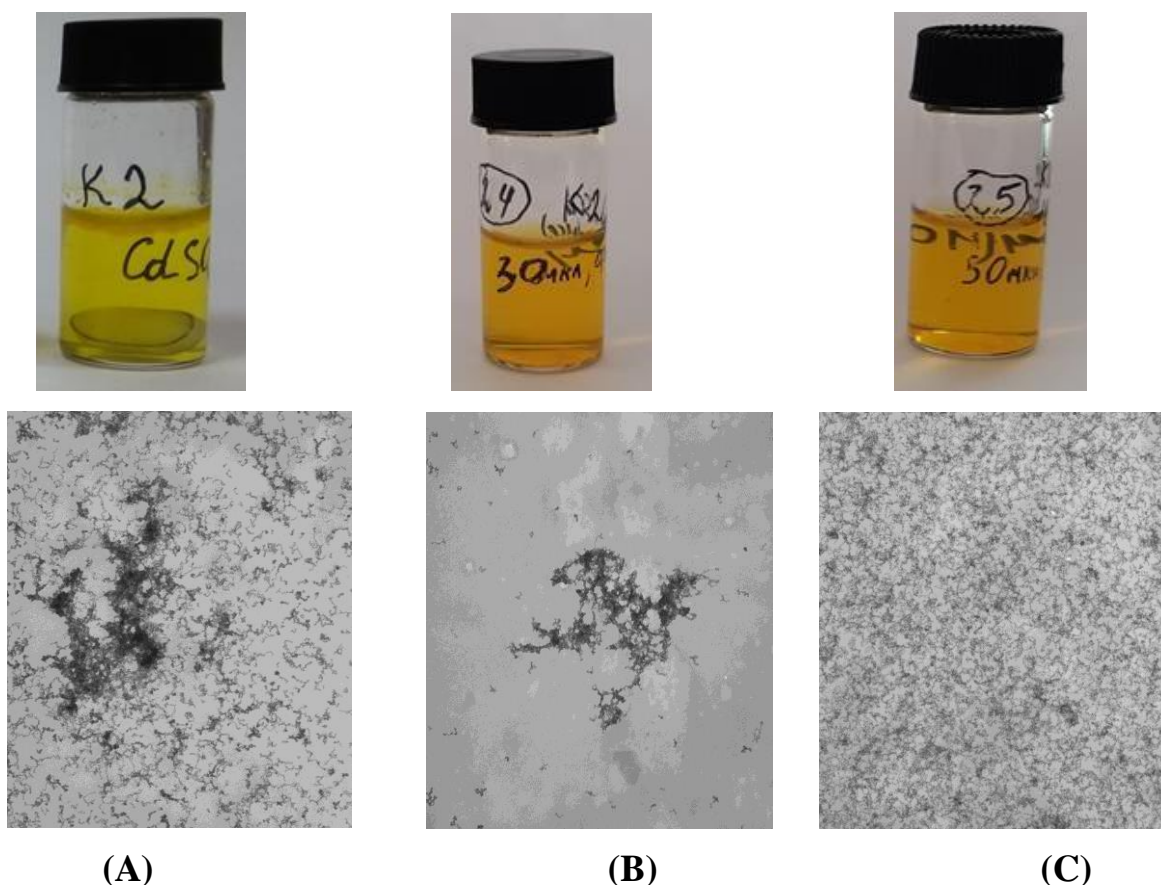


Рис.3.4 Ефект рН на морфологію розподілення наночастинок . Електронні мікрофотографії наночастинок CdS , синтезованих у розгалуженій полімерній матриці Д70-ПАА10 (А) рН 5.5; (В) рН 4.55; (С) рН 4.34 та фото відповідних зразків .

УФ-видиму спектроскопію використовували для аналізу поведінки наносистем D-g-ПАА / CdS NPs, синтезованих при різних значеннях рН, вихідних розчинів солей CdCl₂ (Рис.3.2.4) та CdSO₄ (Рис.3.2.5.).

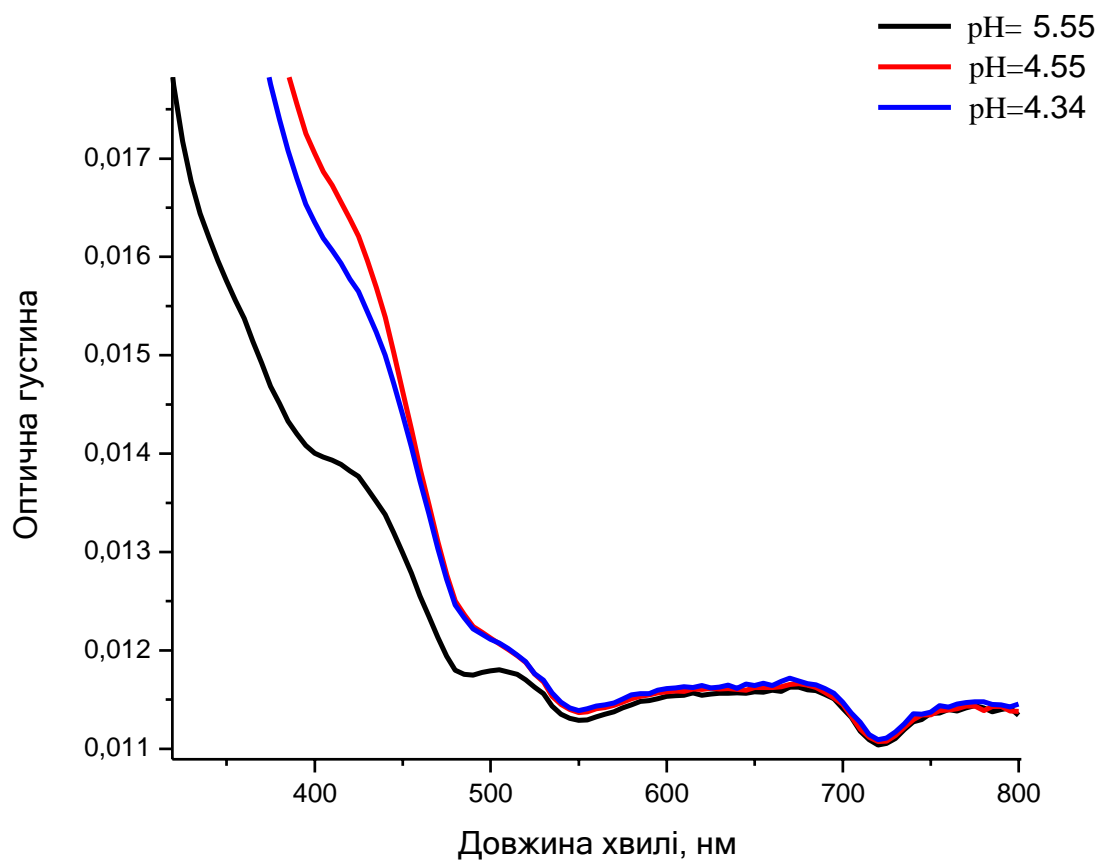


Рис. 3.5 УФ – видимий спектр золей CdS , синтезованих in situ в розгалужених кополімерах Д70-ПАА10 при зміні рН середовища, з вихідної солі **CdSO₄**

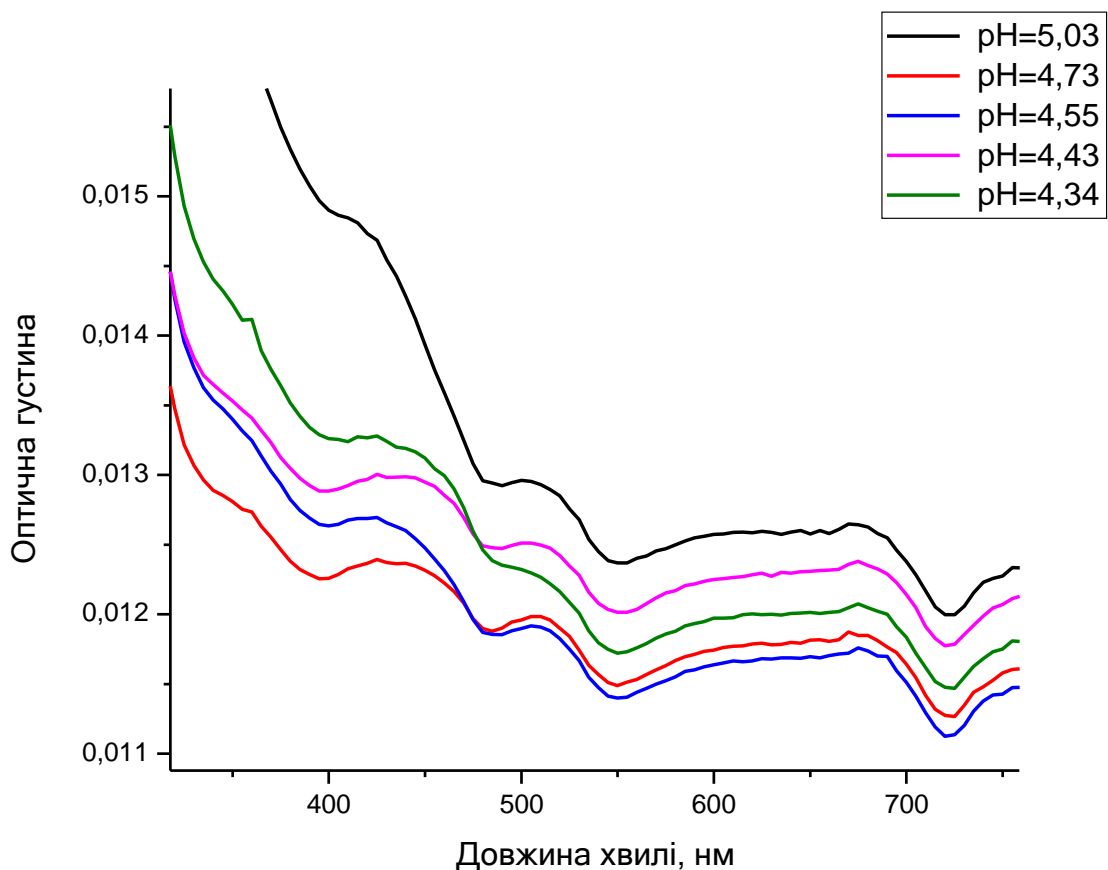


Рис.3.6. УФ – видимий спектр золей CdS , синтезованих *in situ* в розгалужених кополімерах Д70-ПАА10 при зміні рН середовища, з вихідної солі **CdCl₂**

Спектри демонструють піки поглинання при 420-460 нм, які значно зміщені в бік блакитного зсуву , відносно пікового поглинання об'ємного CdS (512 нм), що пояснюється збільшенням енергії зв'язку екситону . Оптичне поглинання в блакитному зсуві вказує на утворення частинок CdS в нанометровому режимі. Максимуми при 420-460 нм відносяться до оптичного переходу першого екситонічного стану. В загальному , довжина хвилі максимального поглинання екситону зменшується у міру зменшення розміру частинок внаслідок квантового обмеження фотогенерованих електронно-діркових пар. Спостерігалось переміщення на більш високу довжину хвилі за рахунок зменшення значення рН в результаті зростання розміру наночастинок CdS, що відповідає вимірюванням DLS і TEM.

ВИСНОВКИ:

1. Оптимізовано методику синтезу агрегаційно стійких золів CdS в розгалужених зіркоподібних кополімерах Декстран-Поліакриламід з різних вихідних солей.
2. Показана можливість використання кополімеру Д70 – ПАА10 для синтезу наночастинок CdS, що підтверджується методами УФ – видимої спектроскопії, ПЕМ та ДРС.
3. Ці методи дозволили виявити значний вплив рН середовища та температури на розмір та форму синтезованих наночастинок, а також на агрегаційну стійкість отриманих нанокомпозитів.
4. Показано, що при зниженні рН та температури утворюються менші часточки та загалом більш агрегаційно стійкі золі CdS.
5. Проаналізовано концентраційну залежність формування золів сульфід кадмію і показано, що на розмір наночастинок впливає протийон вихідної солі та її концентрація.

СПИСК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. L. Arunraja, P. Thirumoorthy, A. Karthik, G. Sriram, V. Rajendran L. Edwinpaul. Structural and Electrical Properties of Cadmium Sulfide Nanoparticles: A Simple Chemical Route //in Journal: Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry – 2016– V.46 – I.11 – P. 1642-1646.
2. Sagadevan Suresh . Studies on the dielectric properties of CdS nanoparticles//Applied Nanoscience – 2013 – V.4 – I.3 – P. 325-329.
3. Xiaoyan Li, Chenguo Hu, Xue Wang, Yi Xi . Photocatalytic activity of CdS nanoparticles synthesized by a facile composite molten salt method// Applied Surface Science – 2012 – V.258 –I.10 – P. 4370–4376.
4. Lavanya Thirugnanam , N. Victor Jaya .Synthesis and Characterization of Pure CdS Nanoparticles for Optoelectronic Applications// Transactions of the Indian Ceramic Society – 2013 – V.70 – I.3 – P. 119-123.
5. Claudia Martínez-Alonso, Hugo J. Cortina-Marrero, C. Selene Coria-Monroy, M. C. Arenas, M. E. Nicho, Hailin Hu. Solution synthesized CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications// Journal of Materials Science: Materials in Electronics –2015 – V.26 – I.8 – P. 5539-5545.
6. Michalet X , Pinaud FF, Bentolila LA, Tsay JM, Doose S, Li JJ, Sundaresan G, Wu AM, Gambhir SS, Weiss S.. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics// Science – 2005 – V. 307– I. 5709 – P. 538-544.
7. Chen HQ1, Luo FB, Liu Y, Liang AN, Lin B, Wang L.. Application of functional CdS nanoparticles in determination of silver ion by resonance light-scattering technique// Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy – 2008 – V. 71–I.5 – P. 1701-3
8. Zhu H, Jiang R, Xiao L, Chang Y, Guan Y, Li X, Zeng G.. Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation//Journal of Hazardous Materials – 2009 –V. 169 – I.1-3 – P. 933-940

9. Wen Jiang, Anupam Singhal, Jianing Zheng, Chen Wang,§and Warren C. W. Chan. Optimizing the Synthesis of Red- to Near-IR-Emitting CdS-Capped CdTexSe1-x Alloyed Quantum Dots for Biomedical Imaging// Chemistry of Materials – 2006 – V. 18 – I. 20 – P. 4845-4854.
- 10.Jadhav, S.A., Brunella, V. and Scalarone, D. . Polymerizable Ligands as Stabilizers for Nanoparticles// Particle & Particle Systems Characterization – 2015 – V.32 – I.4 – P. 417-428
- 11.Telegeev, G., Kutsevol, N., Chumachenko, V., Naumenko, A., Telegeeva, P., Filipchenko, S., Harahuts, Y.. Dextran-Polyacrylamide as Matrices for Creation of Anticancer Nanocomposite// International Journal of Polymer Science – 2017 – V.2017 – P.1-9.
- 12.Duro-Castano A, Movellan J., Vicent MJ.. Smart branched polymer drug conjugates as nano-sized drug delivery systems// Biomaterials Science – 2015 – V.3 – I.10 – P. 1321-1334
- 13.Полимеры в фармации / Под. ред. А.И. Тенцовой, М.Т. Алюшина. — М., 1985.
- 14.Ton Peijs.. High Performance Polyethylene Fibers// Reference Module in Materials Science and Materials Engineering – 2017 (book)
- 15.B.Alcocka , N.O.Cabreraa, N.-M.Barkoulaa, J.LoosbT.Peijs.. The mechanical properties of unidirectional all-polypropylene composites// Composites Part A: Applied Science and Manufacturing – 2006 – V.37 – I.5 – P.716-726
- 16.Clive R. Siviour, Jennifer L. Jordan. High Strain Rate Mechanics of Polymers: A Review// Journal of Dynamic Behavior of Materials – 2016 – V.2 – I.1 – P.15-32
17. У розчині лінійні макромолекули існують у формі статистичного клубка
- 18.Tony Kaiser . Highly crosslinked polymers// Progress in Polymer Science – 1989 – V.14 – I.3 – P. 373-450
- 19.Н.В. Куцевол , Т.М. Безугла , М.Ю. Безуглий . Розгалужені полімерні системи . Особливості внутрішньомолекулярної структури в розчині//Полімерний журнал – 2012 – Т.34 – №3 – С.220-230

20. Wang H., Huang Q., Chang H., Xiao J., Cheng, Y.. Stimuli-responsive dendrimers in drug delivery// *Biomaterials Science* – 2016 – V.4 – I.3 – P.375-390
21. N.A. Peppas, L. Brannon-Peppas. *Drug Delivery Biomaterials*// *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* –2001 – P –2351-2355
22. Altintas, O., Vogt, A. P., Barner-Kowollik, C., & Tunca, U. Constructing star polymers via modular ligation strategies.// *Polym. Chem.* – 2012–V.3, I.1–P. 34-45
23. Kutsevol, N., Bezugla, T., Bezuglyi, M., Rawiso, M.. Branched Dextran-graft-Polyacrylamide Copolymers as Perspective Materials for Nanotechnology// *Macromolecular Symposia* – 2012 – V. 317-318 – I.1– P. 82-90
24. Vancoillie G., Van Guyse J., Voorhaar L., Maji S., Frank D., Holder E., Hoogenboom R.. Understanding the effect of monomer structure of oligoethylene glycol acrylate copolymers on their thermoresponsive behavior for the development of polymeric sensors//*Polymer Chemistry* – V.10 – I.42– P. 5778-5789
25. Hamley I.W. *The Physics of Block Copolymer*// Oxford University Press: New York, NY, USA–1998–V.19
26. Feng H., Lu X., Wang W., Kang N.-G., Mays J.W. *Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications*//*Polymers*– 2017– V.9 – I.10 – P.494
27. Cui H, Liu Y, Deng M, Pang X, Zhang P, Wang X, Chen X, Wei Y. Synthesis of biodegradable and electroactive tetraaniline grafted poly(ester amide) copolymers for bone tissue engineering// *Biomacromolecules* – 2012 – V.13 , I.9 – P.2881-2889
28. Н.В. Куцевол, Р.С. Сушко, Н.П. Мельник . Полімерні щітки Декстран-Поліакриламід. Синтез, ідентифікація та визначення молекулярних параметрів// *Полімер. журн.* — 2008. — Т. 30, № 2. — С. 162-167.

29. Куцевол Н.В. , Чумаченко В.А., Равизо М., Шкодич В.Ф., Стоянов О.В. Звездообразные полимеры декстран-полиакриламид: перспективы применения в нанотехнологиях// Журнал структурной химии – 2015 – Т.56 – №5 – С. 1016-1023
30. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, Наночастицы металлов в полимерах, М.: «Химия», 2000.
31. Pyataev, N. A., Petrov, P. S., Minaeva, O. V., Zharkov, M. N., Kulikov, O. A., Kokorev, A. V. Balykova, L. A.. Amylase-Sensitive Polymeric Nanoparticles Based on Dextran Sulfate and Doxorubicin with Anticoagulant Activity// Polymers (Basel) – V.11 – I.5 – P.921
32. Kutsevol, N., Glamazda, A., Chumachenko, V. et al. Behavior of hybrid thermosensitive nanosystem dextran-graft-PNIPAM/gold nanoparticles: characterization within LCTS //Journal of Nanoparticle Research – 2018 – V.20 – I.9– P.
33. Quesada Daniel , Merkoçi Arben. Nanomaterial-based devices for point-of-care diagnostic applications// Chemical Society Reviews – 2018 – V.47 – I.13 – P. 4697-4709
34. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. – 2000. – 69, № 1. – С. 60–89.
35. Wang Y., Herron N. Optical properties of cadmium sulfide and lead(II) sulfide clusters encapsulated in zeolites // J. Phys. Chem. – 1987. – 91, No 2. – P. 257–260.
36. Pillai V., Kumar P., Hou M. et al. Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors // Adv. Colloid. Interf. Sci. – 1995. – 55, No 1. – P. 241–269.
37. Иванова Н. И., Руделев Д. С., Сумм Б. Д. Получение наночастиц сульфида кадмия в обратных микроэмульсионных системах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – 42, № 6. – С. 405–407.

38. Seifarth O., Krenek R., Tokarev I. et al. Metallic nickel nanorod arrays embedded into ordered block copolymer templates // *Thin Solid Films*. – 2007. – 515, No 16. – P. 6552–6556.
39. Sidorenko A., Tokarev I., Minko S., Stamm M. Ordered Reactive Nanomembranes/Nano-templates from Thin Films of Block Copolymer Supramolecular Assembly // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – 125, No 40. – P. 12211–12216.
40. Zhao Q., Chen W., Zhu Q. Synthesis of various size CdS nanocrystals in pore of polyacrylamide gels at room temperature // *Mat. Lett.* – 2003. – 57, No 11. – P. 1756–1758.
41. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – Москва: Физматлит, 2000. – 222 с.
42. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с
43. Guo'an Tai, Jianxin Zhou and Wanlin Guo.. Inorganic salt-induced phase control and optical characterization of cadmium sulfide nanoparticles// *Nanotechnology* –2010–V.21, I.17–P. 175601
44. Wei-Tang Yao , Shu-Hong Yu . Synthesis of Semiconducting Functional Materials in Solution: From II-VI Semiconductor to Inorganic–Organic Hybrid Semiconductor Nanomaterials//*Advanced Functional Materials* – 2008–V.18, I.22 – P. 3357-3366
45. Khan Z.R., Zulfequar, M. , Khan, M.S. Chemical synthesis of CdS nanoparticles and their optical and dielectric studies// *Journal of Materials Science.*–2011–V.46, I.16 –P. 5412–5416
46. Le-Yu Wang, Lun Wang, Feng Gao, Zi-Yong Yu and Zhi-Ming Wu. Application of functionalized CdS nanoparticles as fluorescence probe in the determination of nucleic acids// *Article in The Analyst* –2002 –V.127, I.7 – P. 977-980
47. Yimin Fang, Zhimin Li, Yingyan Jiang, Xian Wang, Hong-Yuan Chen, Nongjian Tao, Wei Wang.. Intermittent photocatalysis of single CdS NPs//

- Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America – 2017 – V.114 – I.40 – P. 10566-10571
48. Голубенко Ю. В., Савкин А. Н.. Применимость метода динамического рассеяния света для анализа диапазона размеров наночастиц золота и меди, полученных при помощи лазерной абляции твердых тел в жидкости.// Электрон. журн. – 2014 – № 10 – С. 15-28
49. Kato H.. Size Determination of Nanoparticles by Dynamic Light Scattering// Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers – 2012 – Chapter 8 – P.535-554
50. Wu XC, Bittner AM, Kern K.. Synthesis, photoluminescence, and adsorption of CdS/ dendrimer nanocomposite // J. Phys. Chem. B – 2005 – V.109 – I.1 – P.230-239
51. Tamborra M, Striccoli M, Comparelli R, Curri ML, Petrella A, Agostino A. Optical properties of hybrid composite based on highly luminescent CdS nanocrystals in polymer// Nanotechnology – 2004 – 15. S240-S244.
52. An-Qi Zhang, Qing-Zhe Tan, Hui-Jun Li, Li Sui, Dong-Jin Qian & Meng Chen. pH-Dependent shape changes of water-soluble CdS nanoparticles// Journal of Nanoparticle Research – 2014 – V.16 – Article number: 2197
53. Sakho E. H. M., Allahyari E., Oluwafemi O. S., Thomas, S., Kalarikkal N. Dynamic Light Scattering (DLS)// In book: Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization – 2007 – P.37-49
54. Richtering W., Müller H. Comparison between viscosity and diffusion in monodisperse and bimodal colloidal suspensions. // Langmuir– 1995 –V. 10. – P. 3699–3704.
55. Hullavarad, N. V., Hullavarad, S. S., Karulkar, P. C. Cadmium Sulphide (CdS) Nanotechnology: Synthesis and Applications // Journal of Nanoscience and Nanotechnology – 2008 – V.8 – N.7 – P. 3272-3299
56. Nataliya Kutsevol, S. Filipchenko, Gennady Telegeev, P. Telegeeva. Dextran-Polyacrylamide as Nanocarrier for Targeted Delivery of Anticancer Drugs into

- Tumor Cells // In book: Chemical Engineering of Polymers Production of Functional and Flexible Materials – 2016 – Part 2 Chapter15 – P.183-193.
57. V. A. Chumachenko, A. P. Naumenko, O. A. Yeshchenko,² N. V. Kutsevol,¹ and I. S. Bondarchuk.. Synthesis, Morphology, and Optical Properties of Au/CdS Hybrid Nanocomposites Stabilized by Branched Polymer Matrices//Journal of Nanomaterial – 2016 – V.16 – P.1-9.
58. Куцевол Н.В., Rawiso М. Звездообразные полимеры декстран-полиакриламид. Особенности структуры и перспективы применения в нанотехнологиях // Вестник Казанского технологического университета.– 2014. – №2