

НАНЕСЕНИЕ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ТВЕРДУЮ ПОВЕРХНОСТЬ С УЧАСТИЕМ БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

О.И. Кропачева, Д.В. Кудимова, Д.А. Жеребцов

Ольга Игоревна Кропачева (ORCID 0000-0001-8664-6248)*, Дарья Вадимовна Кудимова (ORCID 0000-0001-6463-4844)

Кафедра химической технологии и вычислительной химии, Челябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, Российская Федерация, 454001

E-mail: koi@csu.ru *, vavilovadv95@gmail.com

Дмитрий Анатольевич Жеребцов (ORCID 0000-0002-3368-9858)

Кафедра материаловедения и физико-химии материалов, научно-образовательный центр «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный (научно-исследовательский) университет, пр. Ленина, 85, Челябинск, Российская Федерация, 454080

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Ранее нами была показана возможность получения устойчивых органозолой в системах «толуол - вода», «толуол-метанол» в присутствии блок-сополимера (блокСПЛ) полистирола и полиэтиленгликоля. В данной работе эти дисперсные системы использовали для введения в них прекурсора наночастиц серебра (соли серебра) и восстановителя (цитрата натрия или гидразин гидрата). Полученные золи серебра наносили на твердую поверхность (стекло, графит) с последующим нагреванием на воздухе при 500 °С для удаления блок-сополимера. С помощью методов седиментационной турбидиметрии (СТ) и динамического светорассеяния (ДСР) определены размеры полученных частиц золя серебра. Показано, что в золях серебра, полученных в системе «толуол-вода-цитрат» в присутствии блок-сополимера с концентрацией 0,25 и 1 г/100 мл, со временем формируются частицы с диаметром 800 и 1100 нм соответственно. На твердой поверхности (стекле, графите) после удаления блокСПЛ согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) обнаружены частицы серебра сферической формы, размеры которых мало зависят от концентрации серебра, но с увеличением концентрации сополимера их неоднородность по размерам растет. Отмечено образование пространственных упорядоченных структур из частиц серебра на поверхности стекла, тогда как на поверхности графита частицы распределены более равномерно. С использованием системы «толуол-метанол-блокСПЛ-соль серебра-гидразин гидрат» на носителе из терморасширенного графита (ТРГ) был получен композит с содержанием серебра 130 мг/г и оценено его влияние на активность дрожжевых грибов. По сравнению с контрольными образцами (ТРГ и ТРГ, обработанный аналогичной дисперсной системой без участия блокСПЛ) установлено уменьшение столба пены, образующейся при брожении сахарозы при 35 °С. Таким образом, показано, что блокСПЛ способствует более равномерному нанесению частиц серебра из золь на поверхность графита и может использоваться, в частности, для создания композитов с потенциальной биологической активностью.

Ключевые слова: блок-сополимер, золи серебра, композит, биологическая активность

Для цитирования:

Кропачева О.И., Кудимова Д.В., Жеребцов Д.А. Нанесение частиц серебра на твердую поверхность с участием блок-сополимера полистирола и полиэтиленгликоля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 70–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6620.

For citation:

Kropacheva O.I., Kudimova D.V., Zherebtsov D.A. Deposition of silver particles on the solid surfaces with the participation of block copolymer of polystyrene and polyethylene glycol. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 70–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6620.

DEPOSITION OF SILVER PARTICLES ON THE SOLID SURFACES WITH THE PARTICIPATION OF BLOCK COPOLYMER OF POLYSTYRENE AND POLYETHYLENE GLYCOL

O.I. Kropacheva, D.V. Kudimova, D.A. Zherebtsov

Olga I. Kropacheva (ORCID 0000-0001-8664-6248)*, Darya V. Kudimova (ORCID 0000-0001-6463-4844)

Department of Chemical Technology and Computational Chemistry, Chelyabinsk State University,

Br. Kashirinych st., 129, Chelyabinsk, 454001, Russia

E-mail: koi@csu.ru *, vavilovadv95@gmail.com

Dmitry A. Zherebtsov (ORCID 0000-0002-3368-9858)

Department of Material Science and Physical Chemistry of Materials, Nanotechnology Research & Education Centre, South Ural University, Lenina prosp., 76, Chelyabinsk, 454080, Russia

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Earlier the ability of obtaining of stabilized organosols in such systems as «toluene-water», «toluene-methanol» in presence of block copolymer of polystyrene and polyethylene glycol has been shown. In present investigation these disperse systems have been used in a mixture with precursor of silver nanoparticles (silver salt) and reducing agent (sodium citrate or hydrazine hydrate). Thus obtained silver sols have been put on a glass or graphite surfaces with subsequent removal of block copolymer by heating of samples in air to 500 °C. The dimension of obtained silver sols particles has been determined by means of sedimental turbidimetry (ST) and dynamic light scattering (DLS) methods. It has been shown that in silver sols obtained in the system «toluene-water-citrate» with the copolymer content of 0.25 and 1 g/100 ml have particle diameters of 800 and 1100 nm correspondingly. According to scanning electron microscopy (SEM) data the silver particles have spheric form. Their size does not depend much on the concentration of silver, but with an increase in the concentration of the copolymer, their size heterogeneity increases. The formation of spatial ordered structures of silver particles on the glass surface is noted, while the particles on the graphite surface are distributed more evenly. Using the system "toluene-methanol-block copolymer-silver salt-hydrazine hydrate" on the basis of thermally expanded graphite (TEG), a composite with a silver content of 130 mg/g was obtained and its effect on the activity of yeast fungi was evaluated. In comparison with the control samples (TEG and TEG treated with a similar dispersed system without the participation of a block copolymer), a decrease in foam formed in the column during fermentation of sucrose at 35 °C was found. Thus, it is shown that the block copolymer of polystyrene and polyethylene glycol promotes a more uniform deposition of silver particles from sols on the surface of graphite and can be used, in particular, to create materials with potential biological activity.

Key words: block copolymer, silver sols, composite, biological activity

ВВЕДЕНИЕ

Упорядоченные монослойные ансамбли наночастиц металлов, полупроводников и других соединений, сформированные на подложках различной природы, в том числе с участием блок-сополимеров, обладают уникальными оптическими, каталитическими, магнитными, электронными и другими свойствами, которые зависят от состава, размера и формы частиц, а также от расстояния между ними. Такие наноструктурированные системы в последние годы все чаще используют в качестве рабочих элементов при создании твердотельных химических и биологических сенсоров, каталитических систем, оптических и других устройств [1].

Мицеллы, образующиеся, например, в двухфазных водно-органических системах, можно рассматривать как совокупность наноразмерных химических реакторов, формирующихся на основе молекул поверхностно-активного типа [2, 3]. Исходя из предположения о том, что размер наночастиц ограничен оболочкой обратных мицелл, в которых они растут, и допущения о монодисперсности самих мицелл, данный способ позволяет управлять размерами и формой образующихся частиц [4-7].

Подобные мицеллы могут образовываться в разбавленных растворах амфифильных блок-сополимеров в селективных растворителях и при наличии в них блоков с группами, способными к

взаимодействию с соединениями металлов, выступают в роли нанореакторов для формирования наночастиц металлов [8, 9]. В результате иммобилизации реагентов для получения наночастиц в обратных мицеллах, стабилизируемых блок-сополимерами, получают наночастицы серебра [10-11], золота [12-14], платины [15, 16], солей металлов [17, 18], биметаллические наночастицы [19].

Целью данной работы является создание на твердой поверхности (стекло, графит) монослоя частиц серебра, полученных из органоzeлей, стабилизированных блок-сополимером стирола и полиэтиленгликоля, а также изучение биологической активности полученных композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали обратные мицеллы «толуол – вода» и «толуол – метанол», стабилизированные блок-сополимером (блокСПЛ) полистирола и полиэтиленгликоля ПЭГ-6000 [20].

Приготовление золей серебра проводили следующим образом: раствор нитрата серебра (0,1, 0,25, 0,5 и 1 М) подщелачивали до pH 8 и доводили до кипения, после чего к нему при постоянном перемешивании добавляли горячий раствор цитрата натрия в соотношении 1:3 по массе. Далее приготовленный раствор золя серебра в количестве, необходимом для концентрации водной фазы 5 масс. %, вводили в раствор с заданной концентрацией блокСПЛ в толуоле при перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 мин. При использовании в качестве восстановителя гидразин гидрата (1 г/100 мл) в раствор блокСПЛ в толуоле в аналогичных условиях вводили метанольный раствор нитрата серебра. Не ранее, чем через 1 сут выдержки полученных систем без доступа света, каплю полученного золя серебра наносили на предварительно обезжиренную поверхность (стекло или графит – терморасширенный или в форме фольги) и после испарения при комнатной температуре растворителя прокачивали 30 мин в муфельной печи при температуре 500 °С для удаления полимера. Размеры частиц серебра на твердой поверхности и морфологию полученных металлических слоев изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460 LV.

Размеры частиц золя серебра и их изменение во времени определяли методами седиментационной турбидиметрии (СТД) и динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе Microtrac Nanotrac Ultra 253 с использованием лазера с длиной волны 780 нм, мощностью 3 мВт.

Для оценки биологической активности композита, полученного из терморасширенного графита (ТРГ) с нанесенными на его поверхность частицами серебра из золей, стабилизированных блокСПЛ, определяли высоту столба пены, образующейся при брожении водного раствора сахарозы в присутствии дрожжей при температуре 35 °С [21]. ТРГ получали последовательной обработкой графита в смеси олеума и перманганата калия, промывкой водой, сушкой и термической обработкой в режиме теплового удара при 600 °С. По разнице масс введенного в раствор серебра и оставшегося в растворе после адсорбции рассчитывали количество серебра, нанесенного на поверхность ТРГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что блок-сополимер полистирола и полиэтиленгликоля ПЭГ-6000 успешно стабилизирует органоzeли в системах «толуол – вода» и «толуол – метанол». Размеры этих частиц зависят как от содержания стабилизатора, так и содержания дисперсной фазы.

В данной работе в стабилизированные таким образом мицеллы вводили соль серебра и восстановитель (для водной фазы – цитрат натрия, для метанольной – гидразин гидрат). Методами СТД (через 1-7 сут) и ДСР (через 15 и 30 сут) были определены размеры частиц, содержащих коллоидное серебро, а также изменение их размеров во времени при выдержке золей серебра без освещения (рис. 1).

Согласно рис. 1 *а*, в золях с концентрацией блокСПЛ 0,25 г /100 мл наблюдается постепенное уменьшение размеров частиц, нетипичное для процесса роста наночастиц в обратных мицеллах [4]. Подобный эффект наблюдали авторы [22] для стабилизированных карбоксиметилцеллюлозой наночастиц серебра в водных растворах, полагая одной из возможных причин уплотнение полимерной оболочки. Однако для золей с большей концентрацией блокСПЛ (рис. 1 *б*) на начальном этапе отмечен постепенный рост размеров частиц, который после достижения максимума через 6 сут переходит в вышеупомянутую стадию уменьшения размеров частиц со временем.

Вероятно, различное поведение органоzeлей серебра во времени связано с особенностями структуры самих мицелл, наружный слой которых образован набухшими в среде толуола блоками полистирола, а «ядро» – гидрофильными блоками ПЭГ. Чем больше концентрация блокСПЛ, тем меньше степень набухания наружного слоя ми-

целл и выше их способность к деформации по мере формирования в них частиц серебра. Уплотнение полимерной оболочки во времени, способствующее повышению устойчивости системы, может быть обусловлено как присутствием «плохого» растворителя, так и взаимодействием оксиэтильных групп «ядра» со сферическими частицами серебра [23].

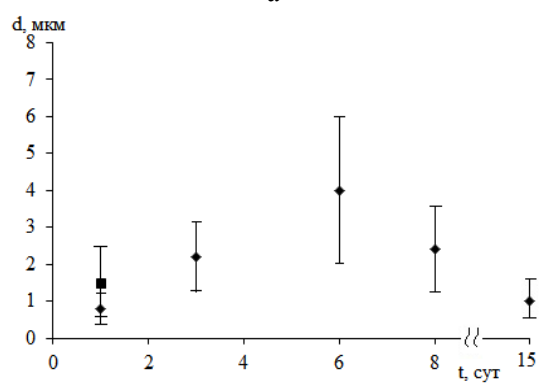
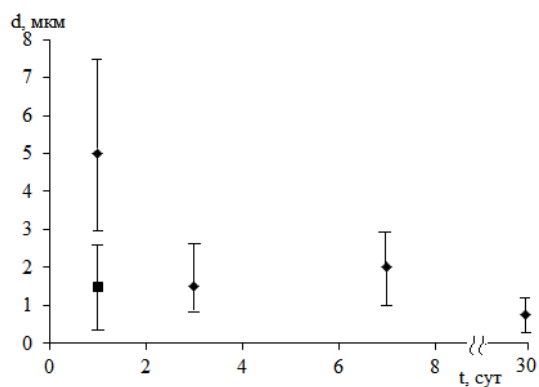


Рис. 1. Размеры частиц золя серебра, образующихся в системе «толуол-вода-цитрат» при содержании воды 5 масс. %, концентрации блокСПЛ: а – 0,25 г/ 100 мл; б – 1 г/ 100 мл; ♦ – с участием блокСПЛ, ■ – без блокСПЛ

Fig. 1. Diameter of particles of silver sols formed in the system “toluene-water-citrate” with the water content 5 mass.%, content of block copolymer: а – 0.25 g/ 100 ml; б – 1 g/ 100ml; ♦ – with block copolymer, ■ – without block copolymer

Истинные значения размеров сферических частиц серебра и их агрегация на подложках из стекла и графита были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии после удаления блокСПЛ (рис. 2).

На рис. 2 а очевидна агрегация на стекле сферических частиц серебра, сформированных в стабилизированных блокСПЛ золях, причем размеры агрегатов из частиц серебра сопоставимы с размерами мицелл самого блокСПЛ.

Согласно данным табл. 1, размеры полученных на стекле частиц серебра практически не

зависят от концентрации серебра в золе, тогда как с ростом концентрации стабилизатора их полидисперсность увеличивается, вероятно, за счет срастания частиц между собой. В табл. 2 приводится сравнение размеров и полидисперсности частиц серебра, полученных из золь «толуол-метанол-гидразин гидрат-блокСПЛ» на стекле и графите. Как следует из рис. 2б, на графите при использовании в качестве восстановителя гидразин гидрата отсутствует агрегация частиц серебра, наблюдаемая в системе, содержащей в качестве восстановителя цитрат натрия. Размеры частиц меньше, чем на стекле и при использовании цитрата, и они более равномерно распределены на твердой поверхности. Очевидно, что характер образующихся на твердой поверхности агрегатов зависит от смачивающей способности изучаемых систем: графит лучше смачивается толуолом и метанолом, что приводит к формированию на его поверхности слабо агрегированных частиц серебра.

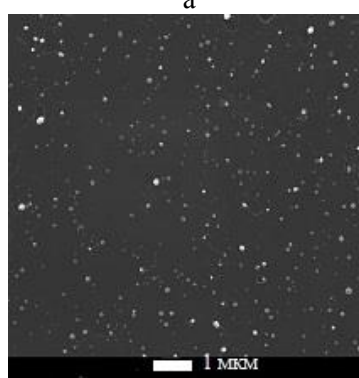
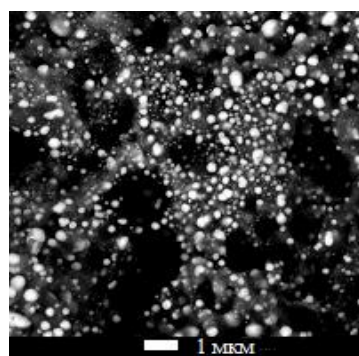


Рис. 2. Морфология частиц серебра, полученных из золь, стабилизированных блокСПЛ: а – толуол-вода-цитрат; стекло; б – толуол-метанол-гидразин гидрат; графит
Fig. 2. Morphology of silver particles stabilized by block copolymer : а – in the system “toluene-water-citrate” on glass; б – in the system “toluene-water-hydrazine hydrate” on graphite

С использованием золь серебра, полученных с участием блокСПЛ и гидразин гидрата в качестве восстановителя, и последующем их про-

каливании были получены композиты на основе ТРГ. Далее исследовали их влияние на активность дрожжевых грибов с использованием 8 масс. % раствора сахарозы в качестве питательной среды. Как следует из данных табл. 3, высота столба пены, образующейся при брожении дрожжей, в присутствии первого образца меньше, чем образца, полученного в тех же условиях без блокСПЛ.

Таблица 1

Диаметр (нм) и содержание (%) частиц серебра данного размера на поверхности стекла при нанесении из золей «толуол-вода» по данным СЭМ

Table 1. Diameter (nm) and content (%) of silver particles of the same dimension on the glass surface from sols of “toluene-water” by SEM data

Концентрация серебра, М	Концентрация блокСПЛ, г/100 мл	
	0,25	1,0
0,1	≤100 (50) 200-250 (50)	100-600*
0,5	≤100 (45) 100-250 (35) 250-350 (20)	300-350
1,0	≤100 (60) 100-250 (40)	≤100 (20) 100-600 (80)

Примечание: * – сросшиеся частицы в виде димеров
Note: * – intergrown particles in the form of dimers

ВЫВОДЫ

Показана возможность использования органозолой, содержащих блок-сополимер полистирола и полиэтиленгликоля, для нанесения частиц серебра на поверхность стекла и графита. Полученные частицы имеют сферическую форму диаметром не более 300 нм. Установлено, что на размеры частиц серебра влияют как концентрация блокСПЛ, так и природа дисперсной фазы золя и характер твердой поверхности.

Полученный с использованием стабилизированных блокСПЛ золей серебра композит на основе ТРГ способен проявлять потенциальную биологическую активность, что показано на примере подавления им развития дрожжевых грибов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терехин В.В., Дементьева О.В., Рудой В.М. Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц методами блоксополимерной литографии. *Усп. химии*. 2011. Т. 80. № 2. С. 477 - 494. DOI: 10.1070/RC2011v080n05ABEH004183.
2. Тальрозе Р.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Шаталова А.М., Отмахова О.А. Организация наночастиц в полимерных матрицах. *Высокомолек. соед.* 2009. Т. 51. № 11. С. 1930 – 1939. DOI: 10.1134/S0965545X09110030.
3. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: до-

Таблица 2

Диаметр (нм) и содержание (%) частиц серебра данного размера на твердых поверхностях при нанесении из золей «толуол-метанол» (0,25 М серебра) по данным СЭМ

Table 2. Diameter (nm) and content (%) of silver particles of the same dimension on the solid surfaces from sols of “toluene-methanol” (0.25 M Ag) by SEM data

Концентрация блокСПЛ, г/100 мл	Стекло	Графит
0	–*	≤70 (90) 70-300 (10)
1,0	≤100 (40) 100-200 (40) 200-300 (20)	≤70 (15) 70-100 (50) 100-200 (25) 200-300 (10)

Примечание: * – сросшиеся между собой пластинчатые кристаллы

Note: * - lamellar crystals fused together

Таблица 3

Влияние полученных композитов на активность дрожжевых грибов

Table 3. Effect of prepared graphite composites on activity of yeast fungi

Композит	Содержание серебра, г/г	Высота столба пены, мм
ТРГ, обработанный золей серебра в присутствии блокСПЛ	0,13	28 ± 2
ТРГ, обработанный золей серебра без полимерной добавки	0,15	38 ± 2
ТРГ без добавок	0	46 ± 1
Контроль (сахароза и дрожжи)	0	50 ± 2

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Terekhin V.V., Dementieva O.V., Rudoy V.M. Formation of ordered assemblies by block copolymer lithography methods. *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. N 5. P. 453-472. DOI: 10.1070/RC2011v080n05ABEH004183.
2. Talrose R.V., Shandryuk G.A., Merekalov A.S., Shatalova A.M., Otmakhova O.A. Organization of nanoparticles in polymer matrixes. *Vysokomolek. Soed.* 2009. V. 51. N 11. P. 1930–1939 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965545X09110030.
3. Krutyakov Yu.A., Kudrinski A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: progress and perspectives. *Russ. Chem. Rev.* 2008. V.77. N 3. P. 233-257. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.

- стижения и перспективы. *Усп. химии*. 2008. Т. 77. № 3. С. 242-269. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.
4. **Товстун С.А., Разумов В.Ф.** Получение наночастиц в обратных мицеллах. *Усп. химии*. 2011. Т. 80. № 10. С. 996-1012. DOI: 10.1070/RC2011v080n10ABEH004154.
 5. **Benoit R., Lemyre J.-L., Ritsey A.M.** Size Control in Microemulsion Synthesis. *Langmuir*. 2017. V. 33. N 19. P. 4748-4757. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00773.
 6. **Li X., Iocozzia J., Chen Y., Zhao Sh., Cui X.** From Precision Synthesis to Block Copolymers to Properties and Application of Nanoparticles. *Angew. Chemie*. 2018. V. 57. N 8. P. 2046-2070. DOI: 10.1002/anie.201705019.
 7. **Antonietti M., Wenz E., Bronstein L., Seregina M.** Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles. *Adv. Mater.* 1995. V. 7. N 12. P. 1000-1005. DOI: 10.1002/adma.19950071205.
 8. **Sarkar B., Alexandridis P.** Block copolymer-nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing. *Progr. Polym. Sci.* 2015. V. 40. N 1. P. 33-62. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.10.009.
 9. **Bronstein L.M., Sidorov S.N., Valetsky P.M.** Nanostructured polymer systems as nanoreactors for nanoparticle formation. *Usp. Khim.* 2004. V. 73. N 5. P. 542-558 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2004v073n05ABEH000782.
 10. **I-Ud-Din, Nawaz M., Price G., Baloch M.K.** Preparation, morphology and sonication time dependence of silver nanoparticles in amphiphilic block copolymers of PEO with polystyrene or PMMA. *J. Polym. Res.* 2017. V. 24. N 9. P. 137 (1-8). DOI: 10.1007/S10965-017-1295-3.
 11. **Meristoudi A., Pispas S., Vainos N.** Self-assembly in solutions of block and random copolymers during metal nanoparticles formation. *J. Polym. Sci. B.* 2008. V. 46. P. 1515-1524. DOI: 10.1002/polb.21487.
 12. **Möller M., Spatz J., Roescher A.** Gold nanoparticles in micellar poly(styrene)-b-poly(ethylene oxide) films – size and interparticle distance control in monoparticulate films. *Adv. Mater.* 1996. V. 8. N 4. P. 337-340. DOI: 10.1002/adma.19960080411.
 13. **Song L., Zhang X., Liu J., Li X.** Preparation of stable gold nanoparticles by using diblock copolymer mixture as encapsulating agent. *J. Polym. Sci. B.* 2014. V. 56. N 5. P. 675-680. DOI: 10.1134/S1560090414050133.
 14. **Дериков Я.И., Ябланович А.Д., Литманович Е.А., Амарантов С.В.** Стабилизация наночастиц золота блок-сополимерами стирола и 4-винилпиридина, синтезированных полимеризацией с обратимой передачей цепи. *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2021. Т. 63. № 6. С. 496-508. DOI: 10.31857/S2308113921060085.
 15. **Hoda N., Budama L., Çakir B.A., Topel Ö.** Fabrication of platinum nanoparticles in aqueous solution and solid phase using amphiphilic PB-b-PEO copolymer nanoreactors. *Mater. Research Bull.* 2013. V. 48. N 9. P. 3183-3188. DOI: 10.1016/j.materresbul.2013.04.091.
 16. **Gökhan K., Vural B.** Synthesis and stabilization of Pt nanoparticles in core cross-linked micelles prepared from an amphiphilic diblock copolymer. *Coll. Polym. Sci.* 2015. V. 293. N 12. P. 3563-3572. DOI: 10.1007/s00396-015-3727-0.
 17. **Loginova T.P., Lykhina O.V., Yudanova E.A., Khotina I.A.** Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles in hybrid micelles of poly[styrene-block-(ethylene oxide)] and sodium dodecyl sulfate. *Polym. Sci. A.* 2010. V. 52. P. 849-855. DOI: 10.1134/s0965545X10080122.
 18. **Uchman M., Procházka K., Gatsouli K., Pispas S.** CdS-containing nano-assemblies of double hydrophilic block copolymers in water. *Coll. Polym. Sci.* 2011. V. 289. N 9. P. 1045-1053. DOI: 10.1007/s00396-011-2433-9.
 4. **Tovstun S.A., Razumov V.F.** Preparation of nanoparticles in reverse microemulsions. *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. N 10. P. 953-969. DOI: 10.1070/RC2011v080n10ABEH004154.
 5. **Benoit R., Lemyre J.-L., Ritsey A.M.** Size Control in Microemulsion Synthesis. *Langmuir*. 2017. V. 33. N 19. P. 4748-4757. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00773.
 6. **Li X., Iocozzia J., Chen Y., Zhao Sh., Cui X.** From Precision Synthesis to Block Copolymers to Properties and Application of Nanoparticles. *Angew. Chemie*. 2018. V. 57. N 8. P. 2046-2070. DOI: 10.1002/anie.201705019.
 7. **Antonietti M., Wenz E., Bronstein L., Seregina M.** Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles. *Adv. Mater.* 1995. V. 7. N 12. P. 1000-1005. DOI: 10.1002/adma.19950071205.
 8. **Sarkar B., Alexandridis P.** Block copolymer-nanoparticle composites: Structure, functional properties, and processing. *Progr. Polym. Sci.* 2015. V. 40. N 1. P. 33-62. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.10.009.
 9. **Bronstein L.M., Sidorov S.N., Valetsky P.M.** Nanostructured polymer systems as nanoreactors for nanoparticle formation. *Usp. Khim.* 2004. V. 73. N 5. P. 542-558 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2004v073n05ABEH000782.
 10. **I-Ud-Din, Nawaz M., Price G., Baloch M.K.** Preparation, morphology and sonication time dependence of silver nanoparticles in amphiphilic block copolymers of PEO with polystyrene or PMMA. *J. Polym. Res.* 2017. V. 24. N 9. P. 137 (1-8). DOI: 10.1007/S10965-017-1295-3.
 11. **Meristoudi A., Pispas S., Vainos N.** Self-assembly in solutions of block and random copolymers during metal nanoparticles formation. *J. Polym. Sci. B.* 2008. V. 46. P. 1515-1524. DOI: 10.1002/polb.21487.
 12. **Möller M., Spatz J., Roescher A.** Gold nanoparticles in micellar poly(styrene)-b-poly(ethylene oxide) films – size and interparticle distance control in monoparticulate films. *Adv. Mater.* 1996. V. 8. N 4. P. 337-340. DOI: 10.1002/adma.19960080411.
 13. **Song L., Zhang X., Liu J., Li X.** Preparation of stable gold nanoparticles by using diblock copolymer mixture as encapsulating agent. *J. Polym. Sci. B.* 2014. V. 56. N 5. P. 675-680. DOI: 10.1134/S1560090414050133.
 14. **Derikov Y.I., Yablanovich A.D., Litmanovich A.E., Amarantov S.V.** Stabilization of Gold Nanoparticles with Block Copolymers of Styrene and 4-Vinylpyridine Synthesized by Reversible Chain Transfer Polymerization. *Polym. Sci. Ser. B.* 2021. V. 63. N 6. P. 882-993. DOI: 10.31857/S2308113921060085.
 15. **Hoda N., Budama L., Çakir B.A., Topel Ö.** Fabrication of platinum nanoparticles in aqueous solution and solid phase using amphiphilic PB-b-PEO copolymer nanoreactors. *Mater. Research Bull.* 2013. V. 48. N 9. P. 3183-3188. DOI: 10.1016/j.materresbul.2013.04.091.
 16. **Gökhan K., Vural B.** Synthesis and stabilization of Pt nanoparticles in core cross-linked micelles prepared from an amphiphilic diblock copolymer. *Coll. Polym. Sci.* 2015. V. 293. N 12. P. 3563-3572. DOI: 10.1007/s00396-015-3727-0.
 17. **Loginova T.P., Lykhina O.V., Yudanova E.A., Khotina I.A.** Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles in hybrid micelles of poly[styrene-block-(ethylene oxide)] and sodium dodecyl sulfate. *Polym. Sci. A.* 2010. V. 52. P. 849-855. DOI: 10.1134/s0965545X10080122.
 18. **Uchman M., Procházka K., Gatsouli K., Pispas S.** CdS-containing nano-assemblies of double hydrophilic block copolymers in water. *Coll. Polym. Sci.* 2011. V. 289. N 9. P. 1045-1053. DOI: 10.1007/s00396-011-2433-9.

18. **Uchman M., Procházka K., Gatsouli K., Pispas S.** CdS-containing nano-assemblies of double hydrophilic block copolymers in water. *Coll. Polym. Sci.* 2011. V. 289. N 9. P. 1045-1053. DOI: 10.1007/s00396-011-2433-9.
19. **Menezes W.G., Zielasek V., Thiel K., Hartwig A.** Effects of particle size, composition, and support on catalytic activity of AuAg nanoparticles prepared in reverse block copolymer micelles as nanoreactors. *J. Catal.* 2013. V. 299. N 3. P. 222-231. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.12.006.
20. **Кропачева О.И., Вавилова Д.В.** Особенности агрегирования молекул блок-сополимера на основе стирола и полиэтиленгликоля в растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 65–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5880.
21. **Егорова Е. М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И.** Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2001. Т. 42. № 5. С. 332-338.
22. **Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И., Плачев Ю.А.** Формирование наночастиц серебра в водных растворах карбоксиметилцеллюлозы и эволюция их размеров. *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 2. С. 164-170. DOI: 10.1134/S1061933X09020021.
23. **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. Т. 42. № 6. С. 405-407.
19. **Menezes W.G., Zielasek V., Thiel K., Hartwig A.** Effects of particle size, composition, and support on catalytic activity of AuAg nanoparticles prepared in reverse block copolymer micelles as nanoreactors. *J. Catal.* 2013. V. 299. N 3. P. 222-231. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.12.006.
20. **Kropacheva O.I., Vavilova D.V.** Features of molecular aggregation of block copolymer on base of styrene and polyethylene glycol in solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62. N 12. P. 65–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5880.
21. **Egorova E.M., Revina A.A., Rostovshchikova T.N., Kiseleva O.I.** Bactericidal and catalytic properties of stable metallic nanoparticles in reverse micelles. *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya.* 2001. V. 42. N 5. P. 332-338 (in Russian).
22. **Vysotsky V.V., Uryupina O.Y., Roldugin V.I., Plachev Y.A.** Formation of silver nanoparticles in aqueous carboxymethyl cellulose solutions and the evolution of their sizes. *Coll. J.* 2009. V. 71. N 2. P. 156-162. DOI: 10.1134/S1061933X09020021.
23. **Ivanova N.I., Rudelev D.S., Summ B.D.** Preparation of cadmium sulfide nanoparticles in reverse microemulsion systems. *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya.* 2001. V. 42. N 6. P. 405-407 (in Russian).

Поступила в редакцию 17.03.2022

Принята к опубликованию 06.07.2022

Received 17.03.2022

Accepted 06.07.2022