

На правах рукописи

ЯКИМОВИЧ НАДЕЖДА ОЛЕГОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛАТОВ И ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩИХ
НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА, И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИ(ТИТАНОКСИДА)**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета.

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Смирнова Лариса Александровна

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Ярославов Александр Анатольевич

Кандидат химических наук
Чесноков Сергей Артурович

Ведущая организация: Центр Фотохимии РАН

Защита состоится «31» марта 2008 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп.2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «27» февраля 2008 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

О.Г. Захарова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние десятилетия стремительно развиваются исследования по разработке новых полимерных композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы (НРЧ) металлов или их оксидов, а также наноструктурированных гибридных органо-неорганических композитов. Это в значительной мере обусловлено потребностями развивающихся нанотехнологий в самых различных областях: от медицины до телекоммуникационных систем. Актуальность проблемы синтеза таких композитов в значительной мере связана с перспективностью создания на их основе разнообразных устройств, в частности оптического назначения: миниатюрных переключателей, сенсоров, модуляторов, высокоскоростных оптических приборов, компонентов так называемых «случайных» лазеров, а также устройств для трехмерной оптической записи информации. В отличие от материалов, содержащих НРЧ в неорганических носителях, нанокомпозиты на основе органических полимеров обладают формуемостью, обеспечивающей легкость изготовления деталей заданной формы.

Среди гибридных органо-неорганических полимерных композитов особый интерес представляют сополимеры полититаноксида, для гелей на основе которого выявлены уникальные оптические свойства, а именно, обратимый УФ-индуцированный переход $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$, приводящий к возникновению полосы поглощения в видимой области спектра. Однако нестабильность гелей и отсутствие формоустойчивости определяют необходимость синтеза твердотельных образцов, способных выдерживать механическую обработку. Они могут быть получены путем импрегнирования полититаноксида в органическую полимерную матрицу. Возникающая проблема несовместимости при смешении различных по природе полимеров может быть решена путем синтеза таких гибридов, в которых возникали бы химические связи между компонентами. В этой связи перспективным представляется использование в качестве органического компонента мономера винилового ряда – монометакрилата этиленгликоля (МЭГ), способного вступать в обменные реакции с

неорганическим компонентом – изопророксидом титана – с образованием взаимопроникающих структур.

Выбор в качестве объекта исследования золота связан, прежде всего, с его чрезвычайно высокой стабильностью (устойчивостью к окислению), многообразием способов изготовления и видов модифицируемых Au-содержащих материалов. Полиметилметакрилат (ПММА), уступающий по прозрачности лишь кварцевому стеклу, широко используется в оптике для создания разнообразных устройств, в связи с чем, он и сополимеры ММА с этилгексилакрилатом (ЭГА) были использованы при синтезе твердых нанокомпозитов. Перспективным является использование полимеров, способных выполнять двойственную функцию – восстановителя и стабилизатора частиц, а также обладающих пленкообразующими свойствами. В качестве такой полимерной матрицы был использован природный полисахарид хитозан – поли((1,4)-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкоза): повторяющееся звено которого – глюкозамин – может выполнять обе вышеназванные функции. Подавляющее большинство исследований по синтезу наночастиц выполнено в растворах или гелях, однако, с точки зрения возможности практического использования актуальным является синтез твердотельных образцов, причем наименее трудоемкими способами, исключая необходимость очистки. Одним из вариантов такого синтеза является предложенный в работе процесс получения *in situ* наночастиц при УФ-индуцированном восстановлении допанта – HAuCl_4 – в полимерных матрицах различной природы в отсутствие дополнительно вводимых стабилизаторов.

Цель диссертационной работы в связи с изложенным – синтез Au-содержащих оптически прозрачных полимерных нанокомпозитов на основе метакрилатов и хитозана, а также гибридных органо-неорганических композитов на основе полититаноксида и МЭГ и исследование особенностей их формирования и свойств.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- исследование особенностей УФ-индуцированного формирования Au содержащих нанокompозитов на основе метакрилатов и выявление оптимальных параметров проведения процесса: длительности УФ-облучения, температуры;
- исследование влияния природы и структуры полимерной матрицы, а также соотношения полимер–допант на размер и форму наночастиц золота в твердых нанокompозитах;
- исследование влияния молекулярной массы хитозана, соотношения полимер–допант на агрегативную устойчивость растворов нанокompозитов, а также на размер и форму наночастиц золота в растворах;
- исследование антиоксидантных свойств наночастиц золота в растворах хитозана *in vitro* и *in vivo*;
- синтез оптически прозрачных наноструктурированных органо-неорганических полимерных композитов на основе полититаноксида и ПМЭГ, исследование их свойств.

Объекты исследования: ПММА, сополимеры ММА–ЭГА, природный полисахарид – хитозан, сополимеры на основе монометакрилата этиленгликоля и изопророксида титана. В качестве Au-содержащего прекурсора была использована золотохлористоводородная кислота (HAuCl_4).

Методы исследования

Структуру сополимеров ММА с ЭГА исследовали диэлектрическим методом по температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) при постоянной частоте с помощью термосканирующего спектрометра дипольной релаксации. Процесс зарождения и роста НРЧ золота контролировали спектрофотометрически. Размеры и полидисперсность НРЧ оценивали методами абсорбционной спектрофотометрии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (РМУ) и атомно-силовой микроскопии. Взаимодействие изопророксида титана с МЭГ изучали хроматографически по выделению изопроропилового спирта и калориметрически по тепловыделению с помощью дифференциального автоматического калориметра «ДАК1-1А».

Исследование термической стабильности гибридных композитов осуществляли методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Антиоксидантную активность наночастиц золота *in vitro* оценивали методом ЭПР-спектроскопии, *in vivo* – по содержанию в плазме крови крыс продуктов перекисного окисления липидов.

Экспериментальные исследования по определению размеров частиц были выполнены совместно с сотрудниками кафедры физического материаловедения, а оценка антиоксидантной активности *in vitro* – с сотрудниками кафедры полупроводников и оптоэлектроники физического факультета ННГУ. Исследование антиоксидантной активности наночастиц золота *in vivo* проводили совместно с сотрудниками кафедры физиологии человека и животных биологического факультета ННГУ. Исследования оптических свойств Au-содержащих нанокомпозитов, а также органо-неорганических сополимеров при лазерном воздействии были выполнены в лаборатории лазерной модификации вещества ИПФ РАН. Изучение термических характеристик проводили совместно с сотрудниками лаборатории химической термодинамики НИИХ ННГУ.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Развита новый двухстадийный метод получения наночастиц золота в твердых полимерных пленках различной природы, содержащих в качестве металлсодержащего прекурсора HAuCl_4 : 1) кратковременное УФ-воздействие на образец для восстановления *in situ* HAuCl_4 до атомарного состояния; 2) процесс формирования наночастиц при термическом воздействии, скорость которого контролируется температурным режимом. Разделение процесса получения НРЧ на две стадии, проводимые при различных физических воздействиях, принципиально отличает предложенный метод от существующих приемов получения НРЧ только при УФ-воздействии. Это открывает возможность использования композитов для создания микро- и наноструктур высокого разрешения при лазерном воздействии.

- Впервые установлена зависимость антиоксидантной активности наночастиц золота в растворах хитозана от их размера, определенная методом ЭПР-спектроскопии.

- Впервые установлена антиоксидантная активность наночастиц Au в хитозановом носителе *in vivo* по снижению содержания продуктов свободнорадикального окисления в плазме крови крыс как в условиях нормы, так и при действии γ -облучения.

- Впервые синтезированы твердотельные оптически прозрачные гибридные органо-неорганические композиты ПМЭГ и полититаноксида с повышенным содержанием последнего (до 20 мас.%). В гибридных полимерах сохраняется одноэлектронный переход $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ при УФ-воздействии, сопровождающийся появлением полосы поглощения в видимой и ИК области спектра, выявленный ранее для полититаноксидных гелей. В противоположность гелям полититаноксида, образцы сополимеров отличаются стабильностью свойств, механической прочностью и формуемостью. Твердотельность образцов позволяет изменением соотношения компонентов регулировать в широких пределах интенсивность перехода и время релаксации.

- В Институте прикладной физики РАН на твердотельных гибридных полимерных композитах была показана принципиальная возможность обратимой оптической записи информации при воздействии лазерного излучения.

Практическая значимость работы

Полимерные композиты, содержащие наноразмерные частицы золота, перспективны для использования в оптике, при разработке компонентов «случайных» лазеров, т.е. лазеров с обратной связью на рассеянии, которое происходит на металлических наночастицах, а также для создания биосенсоров, носителей лекарственных препаратов и обладающих собственным антиоксидантным действием. Композиты на основе полититаноксида перспективны для создания твердотельных элементов систем для оптической записи информации.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-02-17381, 06-02-22004) и Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы” (2007-3-1.3-26-06-130).

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Обоснованность и достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается комплексным подходом к проведению исследований с использованием совокупности современных экспериментальных методов и теоретических расчетов.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертационной работы были представлены на III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004), The 4-th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications 4-ICPEPA (Lecce, Italy, 2004), European Polymer Congress (Moscow, 2005), Международной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры» (Москва, 2005), V Национальной конференции РСНЭ НАНО-2005 (Москва, 2005), IV Международной конференции “Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация.” (Иваново, 2006), IV Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2007), XVI Международной конференции по химической термодинамике в России RCCT 2007 (Суздаль, 2007), International Conference “Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies” FLAMN-07 (St. Petersburg, 2007).

По материалам диссертационной работы опубликованы в соавторстве 4 статьи, 11 тезисов докладов конференций всероссийского и международного уровней.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 180 наименований, изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 55 рисунков. Во введении обоснованы актуальность темы, выбор цели и объектов исследования, определены

научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Первая глава диссертации носит обзорный характер, в ней проведен краткий анализ наиболее распространенных методов получения металлсодержащих нанокomпозиционных полимерных материалов и органо-неорганических сополимеров, содержащих полититаноксид. Рассмотрены некоторые способы контролирования размеров наночастиц, формируемых в различных, в частности полимерных, средах. Глава 2 посвящена методике эксперимента. Приведены условия синтеза композитов, даны основные характеристики используемых веществ, перечислены методы исследования их структуры и свойств. Третья глава содержит обсуждение полученных в рамках диссертационной работы результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез Au-содержащих нанокomпозитов на основе метакрилатов

Синтез нанокomпозитов выполняли с целью их последующего использования в основном в качестве материалов оптического назначения, поэтому к ним предъявлялись требования высокой оптической прозрачности. Одной из задач являлось получение нанокomпозитов с наночастицами регулируемого размера, что может быть достигнуто варьированием природы полимерной матрицы. В качестве полимерных сред использовали хитозан, метакрилаты, органо-неорганические сополимеры, содержащие полититаноксид. Было исследовано влияние природы и структуры полимеров, а также соотношения полимер–допант на распределение частиц по размерам, которое оценивали методами абсорбционной спектрофотометрии и малоугловой рентгенографии (РМУ). Выбор ПММА связан с его высокой оптической прозрачностью, значение светопропускания пленок в видимой области спектра достигает 93%. Сополимеризация с мономерами с объемными заместителями позволяет модифицировать свойства полимера, в частности величину свободного объема, что, по-видимому, может позволить изменять размеры частиц. В качестве сомономера использовали ЭГА.

Были синтезированы сополимеры ММА с ЭГА с различным содержанием (до 20 мол.%) последнего. Значение светопропускания пленок сополимеров ММА–ЭГА глубокой конверсии, начиная с содержания последнего 7 мол.%, достигало лишь 80%, что обусловлено конверсионной неоднородностью состава макромолекул в образцах глубоких конверсий (рис. 1).

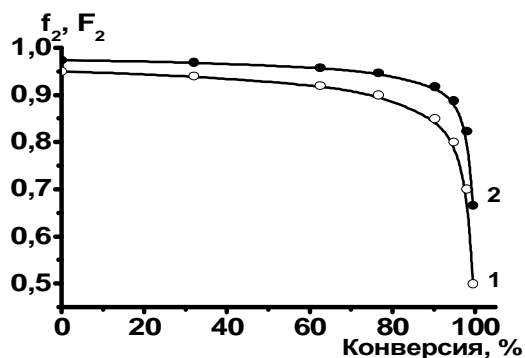


Рис. 1.
Кривая 1 – изменение состава мономерной смеси с конверсией при $f_{(MMA)0}=0.95$.
Кривая 2 – изменение состава сополимера с конверсией при $F_{(MMA)0} = 0.97$

Ограничение процесса сополимеризации 80%-ной конверсией позволило исключить присутствие в сополимере фракций, существенно обогащенных ЭГА, и получить пленки со светопропусканием 90%. Введение сомономера с объемным заместителем позволило увеличить свободный объем сополимера ММА–ЭГА. Экспериментальным подтверждением этого явились результаты исследования структуры сополимеров диэлектрическим методом по температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) при постоянной частоте (рис. 2).

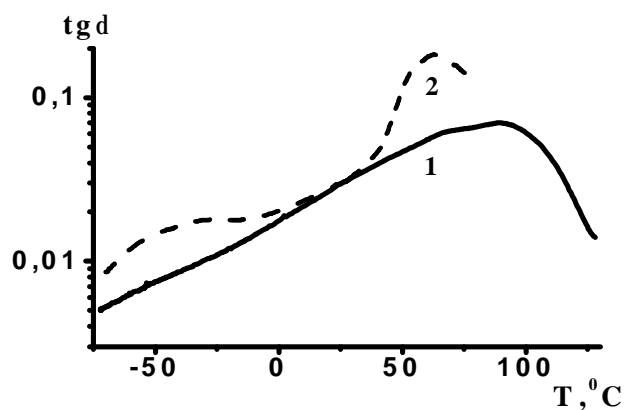


Рис. 2. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь с температурой для ПММА (кривая 1) и сополимера ММА–ЭГА (кривая 2)

Как видно из рисунка, у ПММА наблюдается один максимум потерь, который реализуется в области температуры стеклования и обусловлен микроброуновским движением сегментов цепей (α -релаксационный переход). В сополимере помимо

высокотемпературного максимума наблюдается и второй, низкотемпературный, обусловленный дипольно-групповыми процессами релаксации, связанными с подвижностью боковых алкильных групп (β -релаксационный переход). Таким образом, исследованные сополимеры отличались величиной свободного объема.

В работе предложен метод формирования НРЧ золота как в растворах, так и в твердых полимерных пленках при восстановлении Au-содержащего прекурсора УФ-воздействием. Пленки толщиной 20–200 мкм получали методом полива и ультрацентрифугированием растворов ПММА и сополимера ММА–ЭГА, содержащих различные концентрации HAuCl_4 . Формирование наночастиц в полимерных пленках и растворах проводили при иницировании процесса УФ-облучением ртутной лампы ДРТ-400 при постоянной температуре. Мощность облучения составляла 20 мВт/см². Для монохроматизации излучения использовали светофильтр УФС-1. О фотолизе HAuCl_4 и последующем образовании НРЧ судили по изменению спектров поглощения полимерных пленок.

Спектр поглощения HAuCl_4 характеризуется двумя полосами поглощения: коротковолновой, с абсорбционным максимумом в области $\lambda < 280$ нм и более длинноволновой с максимумом в области 320 нм, что соответствует литературным данным (рис. 3, кривая 1). Уменьшение оптической плотности при $\lambda = 320$ нм со временем УФ-облучения свидетельствовало о фотолитической диссоциации HAuCl_4 с образованием ионов Au^{3+} , восстанавливающихся впоследствии до нейтральных атомов (рис. 3, кривая 2). Время полного фотолиза HAuCl_4 увеличивалось с повышением концентрации допанта, однако во всех случаях не превышало 30 мин. Известно, что для НРЧ металлов, в частности золота, характерно наличие поглощения в видимой области спектра – так называемого плазменного поглощения, не присущего металлам ни в атомарном, ни в блочном состоянии. Оно связано с коллективным движением электронов проводимости частиц в поле электромагнитной волны, ограниченном поверхностью.

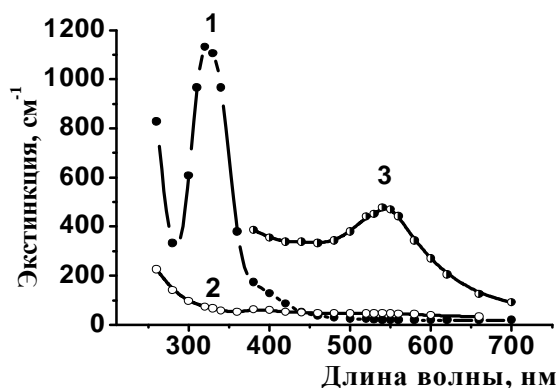


Рис. 3. Спектры экстинкции пленки ПММА с исходным содержанием HAuCl_4 3 масс.% (кривые 1-3). Время облучения: 1 – 0 мин., 2 – 8 мин., 3 – 8 мин.+3 мин. термостатирования при 75°C

Следует отметить, что в течение некоторого времени при дальнейшем облучении в спектрах не наблюдалось каких-либо изменений, что позволило предположить, что УФ-воздействие необходимо только для фотолиза HAuCl_4 , а процесс образования наночастиц определяется диффузией и, следовательно, будет существенно зависеть от температуры. Исходя из этого, УФ-облучение образца проводили до полного исчезновения максимума поглощения, соответствующего HAuCl_4 , после чего облучение прекращали и образец помещали в термостат. Было изучено влияние температуры на процесс формирования НРЧ. Выявлено, что проведение процесса при температурах, превышающих температуру стеклования ПММА ($\geq 120^\circ\text{C}$), приводило к быстрой агрегации с образованием частиц не только нанометровых, но и микронных размеров («блочного» золота). Поэтому исследования процесса формирования НРЧ во времени проводили в интервале температур от 20 до 80°C . Таким образом, процесс формирования НРЧ можно разделить на 3 этапа: 1) стадия инициирования, соответствующая восстановлению HAuCl_4 ; 2) так называемый индукционный период, в течение которого в спектре поглощения образца не происходит изменений; 3) стадия роста НРЧ. Эксперименты были выполнены как для пленок на основе ПММА, так и для сополимеров ММА–ЭГА, в обоих случаях в процессе термостатирования наблюдали возникновение и изменение интенсивности максимума поглощения в видимой области спектра, соответствующего плазменному резонансу НРЧ золота. Изменение спектров поглощения со временем термостатирования носило однотипный характер. О завершении процесса формирования НРЧ судили по

прекращению роста значения оптической плотности в области максимума. Типичные кривые на примере пленок ПММА представлены на рис. 4.

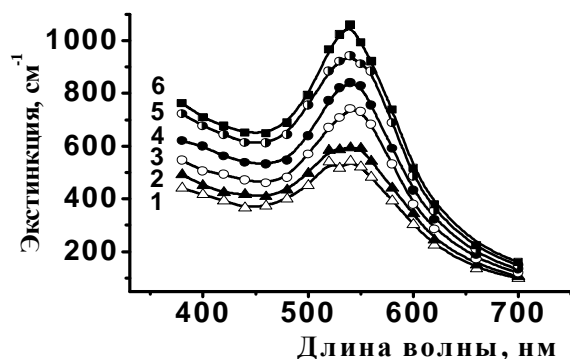


Рис. 4. Изменение спектров экстинкции пленки ПММА, содержащей 1.75 масс.% Au, со временем термостатирования при 75°C. Кривая 1 – 4 мин., 2 – 6 мин., 3 – 9 мин., 4 – 14 мин., 5 – 22 мин., 6 – 32 мин.

Из данных рисунка видно, что при термическом воздействии происходит нарастание экстинкции в области ее максимума (540 нм), что соответствует формированию наночастиц. Известно, что положение максимума поглощения зависит от размеров частиц: при их увеличении происходит его смещение в область больших длин волн (так называемый “красный сдвиг”). В пленках сополимеров ММА–ЭГА, характеризующихся большим свободным объемом, наблюдалось смещение максимума экстинкции в более длинноволновую по сравнению с ПММА область (550 нм), что свидетельствует об увеличении среднего размера формирующихся частиц.

По зависимости начальной скорости роста экстинкции в точке ее максимального значения (540 нм и 550 нм для ПММА и сополимера ММА–ЭГА соответственно) от температуры для обеих систем была определена энергия активации $E_{акт}$ процесса формирования НРЧ. Вычисленное по уравнению Аррениуса значение энергии активации формирования НРЧ в нанокompозитах на основе ПММА составило 85 кДж/моль и существенно выше – 141 кДж/моль – для сополимера ММА–ЭГА. Возможная причина увеличения $E_{акт}$ – повышение в результате введения ЭГА гидрофобности полимерной матрицы, что затрудняет диффузию атомов золота.

Получение частиц регулируемых размеров важно с точки зрения практического использования синтезируемых нанокompозитов, поэтому были определены размеры частиц, формирующихся в полимерных матрицах.

Определение размеров наночастиц золота

Определение размеров и формы наночастиц проводили как на основании спектрофотометрических данных с использованием теории Ми, так и с помощью метода малоугловой рентгенографии. Анализ углового распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей позволяет оценить в рамках приближений теории Порода не только распределение частиц по размерам, но и их форму. Последняя характеризуется фактором формы – f – отношением радиуса инерции частицы произвольной формы к радиусу инерции шара с тем же объемом. Для полидисперсных систем, в которых форма частиц близка к сферической, значение фактора формы находится в интервале от 0.5 до 1.

Использование метода РМУ оказалось успешным при анализе полученных нами систем вследствие нанометровых размеров рассеивающей фазы, а также значительного различия в значениях плотности двух фаз ($\rho_{\text{Au}} = 19.30 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{ПММА}} = 1.19 \text{ г/см}^3$). Были получены функции распределения частиц по размерам в пленках ПММА с исходной концентрацией HAuCl_4 от 3 до 12 масс.%. С ростом концентрации допанта наблюдалось уширение функций распределения, свидетельствующее об увеличении полидисперсности НРЧ.

Результаты исследования методом РМУ нанокompозитов на основе ПММА и сополимера ММА–ЭГА, содержащих 1.75 масс.% Au (3 масс.% HAuCl_4), представлены на рис. 5.

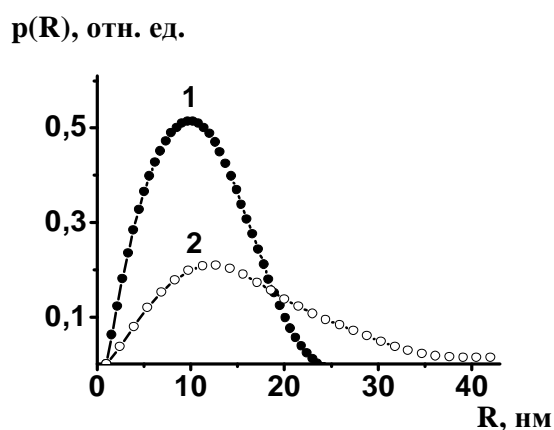


Рис. 5. Функции распределения частиц золота по радиусам, полученные с помощью метода РМУ для нанокompозитов на основе ПММА (кривая 1) и сополимера ММА–ЭГА (кривая 2)

Размеры частиц лежат в интервале 1–20 нм в случае ПММА и 1–40 нм в случае сополимера. Из рисунка видно, что средний размер частиц и их

полидисперсность увеличиваются при переходе от ПММА к сополимеру. Рассчитанные значения фактора формы составили для ПММА $f = 0.88$, а для сополимера ММА–ЭГА $f = 0.74$. Близость его значений к единице свидетельствует о сферической форме образовавшихся частиц. Это позволило применить теорию Ми для анализа спектрофотометрических данных. Подтверждением правомерности её использования явилось совпадение экспериментальных и теоретически рассчитанных в рамках соответствующих приближений оптических спектров НРЧ золота. На основании полученных данных были рассчитаны функции распределения частиц по размерам. Также был определен размер частиц, соответствующий положению максимума экстинкции полимерного нанокомпозита. Рассчитанные средние размеры частиц в ПММА и сополимере ММА–ЭГА составили ~19 нм и ~26 нм соответственно. Полученные результаты находятся в соответствии с данными РМУ. Принципиально важным выводом является то, что в сополимере ММА–ЭГА помимо увеличения средних размеров частиц снижается доля частиц с меньшими размерами.

Таким образом, показано, что изменение структуры полимерной матрицы дает возможность получения композитов с регулируемыми размерами наночастиц.

С точки зрения практического использования нанокомпозитов особое значение имеют их физико-механические характеристики. В процессе синтеза нанокомпозитов наблюдалось понижение молекулярной массы ПММА, что, по-видимому, связано с разрушением полимерных цепей под действием хлора, выделяющегося при фотолизе HAuCl_4 . Также наблюдали некоторое снижение прочности пленок. Пленки, допированные HAuCl_4 с концентрациями до 3 масс.%, обладали прочностью при растяжении на уровне ПММА, увеличение содержания допанта до 6 масс.% приводило к снижению прочности на 30%. Нанокомпозиты с содержанием НРЧ Au от 1.75 до 6 масс.% (от 3 до 10 масс.% HAuCl_4) уступали по прочности ПММА в среднем на 30%. Положительным моментом является существенное повышение устойчивости ПММА, содержащего НРЧ Au, к

термоокислительной деструкции, что может быть связано с эффективным взаимодействием НРЧ с радикалами.

В заключение следует отметить, что разработанный метод формирования НРЧ позволяет использовать оптически прозрачные пленочные материалы, допированные Au-содержащим прекурсором, для формирования пространственных структур заданной конфигурации с высоким разрешением из ансамблей наночастиц в объеме полимерного носителя при лазерном воздействии. Иллюстрацией этого являются результаты, полученные на синтезированных образцах в ИПФ РАН (рис. 6). Образцы, содержащие НРЧ Au в различных полимерных матрицах, исследуются в ИПФ РАН в качестве элементов «случайных лазеров».

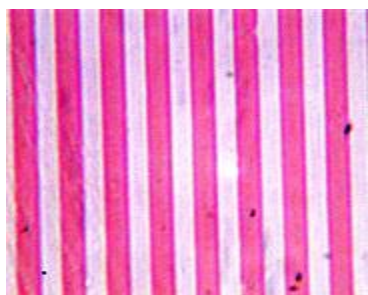


Рис. 6. Решетка с периодом 5 мкм в пленке ПММА, допированной 20 масс.% HAuCl_4 , записанная наночастицами Au, полученная при лазерном воздействии

Синтез растворов Au-содержащих нанокомпозигов на основе хитозана

Задача получения наночастиц с регулируемыми размерами и полидисперсностью обусловила проведение исследований по получению НРЧ золота при восстановлении HAuCl_4 в растворах хитозана, выполнявшего одновременно стабилизирующую и восстанавливающую функции. Размер, форму частиц и агрегативную устойчивость растворов во времени исследовали спектрофотометрически и методом РМУ. Как и в случае твердотельных полимерных композитов, процесс образования НРЧ в растворах хитозана проводили при УФ-иницировании с их последующим термостатированием при 80°C . Наблюдали возникновение максимума поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм, соответствующего плазменному резонансу наночастиц золота с размерами, меньшими чем в метакрилатных матрицах. Увеличение концентрации допанта в растворе приводило к смещению максимума поглощения в более длинноволновую область, что свидетельствует о формировании более крупных

частиц. Характерные размеры частиц, определенные методом РМУ, представлены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что средние размеры образующихся наночастиц золота увеличиваются с 4 до 15 нм при увеличении исходной концентрации HAuCl_4 в растворах от 1 до 10 масс.%. Значение фактора формы, находящееся для всех образцов в интервале от 0.5 до 1, свидетельствует о сферической форме частиц золота.

Таблица 1. Основные характеристики наноструктурированных систем*

Содержание HAuCl_4 в растворах олигомера хитозана											
10 масс.%			6 масс.%			3 масс.%			1 масс.%		
Характеристики											
f	R_{\max}	$\langle R \rangle$,	f	R_{\max} ,	$\langle R \rangle$,	f	R_{\max} ,	$\langle R \rangle$,	f	R_{\max} ,	$\langle R \rangle$,
	нм	нм		нм	нм		нм	нм		нм	нм
0.93	22	15	0.81	18	9	0.74	17	6	0.68	14	4

*f – фактор формы, R_{\max} – максимальный размер наночастиц золота, $\langle R \rangle$ – средний размер наночастиц золота

Для исследования возможности варьирования размеров наночастиц изменением молекулярной массы полимера были получены Au-содержащие водные растворы хитозана, его олигомера, а также растворы, представляющие собой аликвотную смесь растворов хитозана и его олигомера. Исходная концентрация допанта – HAuCl_4 – во всех случаях составляла 1 масс.%, что соответствовало 0.6 масс.% Au в нанокompозите.

Были определены размеры частиц и агрегативная устойчивость нанокompозитов. Показано, что как полидисперсность, так и средние размеры частиц золота увеличиваются в ряду олигохитозан < смесь < хитозан, последние составляют 3, 5 и 7 нм соответственно.

НРЧ в растворах высокомолекулярного хитозана являются агрегативно устойчивыми в течение 160 дней. Наночастицы, стабилизированные смесью растворов олигомера и высокомолекулярного хитозана, оказались менее устойчивыми: уже после 120 дней в системе наблюдались изменения: после 4

месяцев хранения в растворе начиналась агрегация и укрупнение частиц золота, сопровождавшиеся частичным выпадением их в осадок. В результате уменьшались как количество наноразмерных частиц, так и их средний размер. Более высокая агрегативная устойчивость систем, стабилизированных хитозаном с высокой молекулярной массой, может быть обусловлена двумя факторами. Во-первых, устойчивость комплекса полимер–частица быстро растет с увеличением размера частиц, которые изначально формируются в нем более крупными, обладают меньшей удельной поверхностью и, соответственно, меньшим значением поверхностной энергии, чем частицы меньших размеров, формирующиеся в растворах олигомера. Кроме того, рост длины цепи макромолекулы при стабилизации частиц высокомолекулярным хитозаном (число звеньев в молекуле ХТЗ составляет 484, что значительно превышает соответствующее значение для олигомера, равное 25) позволяет говорить об увеличении роли структурно-механического фактора.

Таким образом, изменение длины цепи макромолекулы полиэлектролита при использовании полимеров различной молекулярной массы, вплоть до олигомеров, влияет как на размеры частиц, так и на агрегативную устойчивость растворов Au-содержащих наноконпозитов. На основе растворов были получены и пленочные образцы.

Антиоксидантные свойства наночастиц золота

Полученные данные по ингибированию процесса деструкции Au-содержащих наноконпозитов и отдельные работы по антиоксидантному действию НРЧ явились предпосылкой для изучения антиоксидантных свойств наночастиц золота в растворах хитозана.

Антиоксидантную активность *in vitro* исследовали методом ЭПР-спектроскопии, в качестве спиновой ловушки свободных радикалов использовали α -фенил-*N*-трет-бутилнитрон (ФБН). Генерирование $\bullet\text{OH}$ -радикалов осуществляли окислительно-восстановительной системой – пероксид водорода – аскорбиновая кислота (мольное соотношение $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{аскорбиновая кислота}] = 1:1$). Поскольку аддукт ФБН с $\bullet\text{OH}$ -радикалом является

короткоживущим, нами была использована техника спиновых ловушек вторичных радикалов. В систему вводили диметилсульфоксид (ДМСО), в результате взаимодействия с которым гидроксильных радикалов образовывались метильные. Детектирование метильных радикалов осуществляли по их стабильному аддукту с ФБН, характеризующемуся следующими константами сверхтонкого взаимодействия (СТВ): $a^N = 1.6$ мТл, $a_{\beta}^H = 0.36$ мТл. ФБН растворяли в ДМСО, и полученный раствор смешивали с водным раствором олигомера хитозана, либо с растворами нанокompозитов, содержащими H_2O_2 и аскорбиновую кислоту, после чего проводили съемку спектров ЭПР через определенные промежутки времени. Характерный вид спектра ЭПР, полученного на спектрометре «Bruker EMX-plus-10/12», приведен на рис. 7. Сигнал представляет собой триплет дуплетов с константами СТВ: $a^N = 1.59$ мТл, $a_{\beta}^H = 0.354$ мТл.



Рис. 7. Спектр ЭПР водного раствора олигомера хитозана (5 масс.%), содержащего окислительно-восстановительную систему H_2O_2 – аскорбиновая кислота и 1 М раствор ФБН в ДМСО через 144 ч. после начала реакции. Мольные соотношения $[H_2O_2]/[ФБН] = 2:1$, $[H_2O_2]/[аскорбиновая кислота] = 1:1$

Изучено изменение интенсивности сигнала ЭПР во времени для растворов нанокompозитов с исходным содержанием допанта – $HAuCl_4$ – от 1 до 10 масс.%, что соответствует содержанию наночастиц Au от 0.6 до 6 масс.%, а также для раствора олигомера хитозана, не содержащего НРЧ золота (рис. 8). Расчет интенсивности проводили интегрированием линий спектров ЭПР.

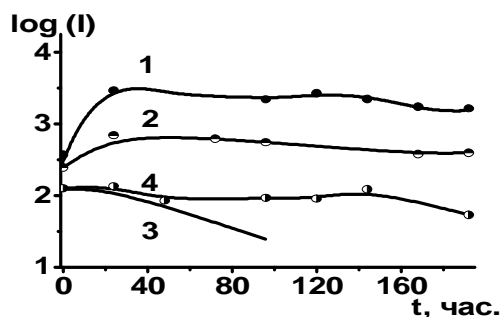


Рис. 8. Изменение интенсивности сигнала ЭПР со временем для растворов хитозана с различным содержанием Au, масс. %: 1 – 0, 2 – 1.8, 3 – 3.6 и 4 – 6

Необходимо отметить, что как общий уровень интенсивности сигнала, так и его максимальное значение существенно ниже для растворов Au-содержащих нанокompозитов, по сравнению с раствором олигомера хитозана, не содержащим НРЧ золота, что связано с большей эффективностью взаимодействия нанокompозитов со свободными радикалами, приводящего к уменьшению концентрации образующегося аддукта $\text{PhCHMeN}(\cdot\text{O})\text{Bu}^{\dagger}$. Также необходимо отметить, что снижение интенсивности сигнала в растворах нанокompозитов зависит от концентрации частиц, уменьшаясь через 96 ч. после начала реакции относительно максимального значения в 1.3 раза для композитов, содержащих 1.8 масс. % Au, в 5 раз для 3.6 масс. % и лишь в 1.5 раза для 6 масс. %.

Максимальное антиоксидантное действие, наблюдающееся для раствора с 3.6 масс. % Au, средний размер частиц в котором составляет 9 нм (табл. 1), свидетельствует о зависимости антиоксидантной активности как от концентрации наночастиц, так и от их размера (удельной поверхности).

Хитозан, являясь биосовместимым и гипоаллергенным полимером, способен, кроме того, выполнять транспортную функцию, обеспечивая доставку НРЧ к различным органам. Была исследована антиоксидантная активность Au-содержащих растворов хитозана (исходная концентрация HAuCl_4 составляла 0.5 масс. %) и олигомера хитозана *in vivo* на белых нелинейных крысах-самцах в условиях нормы и действия ионизирующей радиации (γ -облучение с дозой 5 Гр). Определяли содержание в плазме крови продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) – диеновых и триеновых конъюгатов, оснований Шиффа. Оказалось, что через 10 суток после введения препаратов у животных, которым вводили раствор нанокompозита, отмечалась тенденция к снижению в крови

уровня всех продуктов ПОЛ по сравнению с интактными (табл. 2). Раствор Au-содержащего нанокompозита оказывал также выраженное антиоксидантное действие при его введении животным, подвергшимся γ -облучению, и, кроме того, обладал защитным эффектом. Об этом свидетельствовало увеличение количества кроветворных клеток красного костного мозга и содержания гемоглобина, поскольку известно, что система кроветворения наиболее уязвима к действию радиации.

Таблица 2. Содержание продуктов ПОЛ в плазме крови крыс через 10 суток после перорального введения олигомера хитозана и его нанокompозита (вводимая доза наночастиц Au – 0.5 мг/кг)

Продукты радикального окисления	интактные	контроль	хитозан	нанокompозит
Диены, D, отн. ед.	0.143±0.005	0.138±0.011	0.263±0.006^{*#}	0.131±0.001⁺
Триены, D, отн. ед.	0.073±0.013	0.047±0.012	0.178±0.041^{*#}	0.050±0.008⁺
Основания Шиффа, отн. ед.	12.20±1.52	7.45±1.28	29.93±5.61^{*#}	7.98±0.65⁺

Примечание: * - $p < 0.05$ по отношению к интактной группе (не подвергавшаяся воздействию); # - $p < 0.05$ по отношению к контрольной группе (введение воды); + - $p < 0.05$ по отношению к группе «олигохитозан» (различия между показателями считались статистически достоверными при уровне значимости $p < 0.05$).

Таким образом, Au-содержащий нанокompозит обладал пролонгированным действием в условиях нормы, а также выраженным терапевтическим действием после γ -облучения.

Синтез и свойства органо-неорганических сополимеров на основе полтитаноксида

В последние десятилетия возрастает интерес к получению полимерных органо-неорганических композитов, которые являются еще одной разновидностью наносистем, если расстояния между сетками и слоями, образованными полимерными и неорганическими компонентами принадлежат нанометровому диапазону. Как уже упоминалось, исследования по синтезу композитов на основе полтитаноксида – $(-TiO_2-)_n$ – связаны, в первую очередь, с выявленными для $(-TiO_2-)_n$ гелей уникальными оптическими свойствами, определяющими перспективность использования композитов в устройствах многомерной оптической записи информации. Для стабилизации полтитаноксида

использовали неперелый спирт – МЭГ. Он и его полимер совместимы с изопророксидом титана, с образующимся полититаноксидным гелем, кроме того, МЭГ способен вступать в реакции обмена с изопророксидом титана, что было доказано калориметрически и хроматографически по выделению изопроропилового спирта.

Синтез гибридных материалов осуществляли с использованием двух подходов: 1) двухстадийный метод, включающий золь–гель процесс получения геля – полититаноксида в среде МЭГ с последующей полимеризацией органического компонента, 2) одностадийный метод, сочетающий одновременно протекающие конденсационные и полимеризационные процессы. Исследования в широком интервале составов мономерной смеси, концентраций вводимой воды и катализатора позволили определить рецептуры получения оптически прозрачных композитов с различным мольным соотношением компонентов [МЭГ]/[Ti(OPrⁱ)₄] (от 0.5 до 15). Полученные сополимеры были устойчивы к действию воды, характеризовались отсутствием растворимости в ряде органических растворителей или набуханием.

Совокупность полученных данных позволила предположить формирование трехмерной сшитой структуры в композитах, плотность сшивки которой повышалась с увеличением содержания полититаноксида. Подтверждением этого явились данные по набуханию: так, степень набухания сополимеров в хлороформе уменьшилась с $\alpha = 3.10$ до $\alpha = 1.75$ при увеличении содержания неорганического компонента в 2.75 раза.

Как уже отмечалось, синтез композитов осуществляли для их последующего использования в оптических целях, поэтому были изучены их оптические свойства, а также комплекс их физико-механических свойств и термической стабильности, данные о которых необходимы с точки зрения последующей эксплуатации. Кроме того, сетчатая структура композитов позволяет формировать внутри имеющихся полостей частицы нанометровых размеров.

Оптические свойства сополимеров на основе полтитаноксида

Все полученные сополимеры характеризовались оптической прозрачностью, величина светопропускания в зависимости от соотношения компонентов достигала 80–85% при $\lambda = 700$ нм. Принципиальным являлся вопрос о сохранении в синтезированных твердых композитах перехода $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$, присущего полтитаноксидным гелям. При УФ-облучении наблюдалось появление широкой полосы наведенного поглощения в области 400–700 нм, обусловленного образованием Ti^{3+} центров в результате электронного перехода $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ (рис. 9).

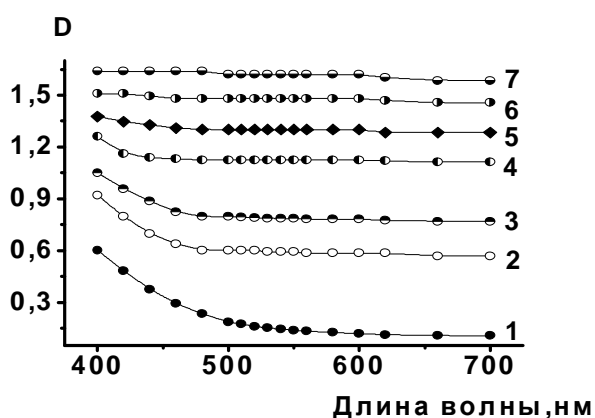


Рис. 9. Изменение спектров поглощения гибридного композита с мольным соотношением в исходной реакционной смеси $[MЭГ]/[Ti(OPr^i)_4]$, равным 4, со временем УФ-облучения ртутной лампой. Время экспонирования, мин.: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 50; 7 – 70

Показано, что эффективность этого процесса для образцов, полученных обоими методами, практически не отличается и находится на уровне наблюдающейся в полтитаноксидных гелях. Изменение соотношения $[MЭГ]/[Ti(OPr^i)_4]$ приводит к изменению интенсивности поглощения. Так, увеличение в 2.75 раза содержания неорганического компонента приводит к повышению значения оптической плотности в видимой области в среднем на 25%.

Результаты спектрофотометрических исследований показали обратимость перехода $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ и, соответственно, наблюдаемого эффекта потемнения. "Время релаксации" ("просветление" образцов) увеличивается с повышением содержания неорганического компонента. Данное явление может быть использовано для реверсивной оптической записи информации при лазерном воздействии. Результаты экспериментов по лазерной модификации пленок

сополимеров на основе полтитаноксида, проведенных в ИПФ РАН, показали возможность микроструктурирования в образцах при воздействии лазерного излучения (рис. 10).

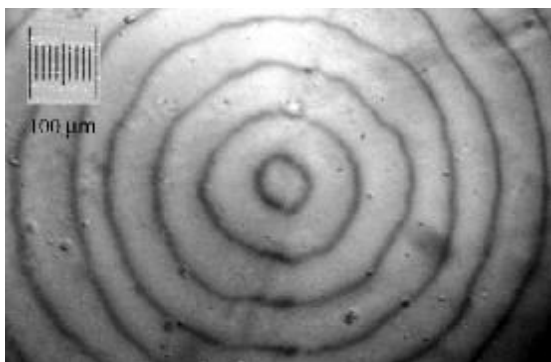


Рис. 10. Структура органо-неорганического композита после лазерного воздействия

Термические свойства органо-неорганических сополимеров

Для сополимеров с исходными мольными соотношениями в реакционной смеси $[MЭГ]/[Ti(OPr^i)_4]$, равными 4, 6 и 8, были определены температура стеклования по Вика, плотность и показатель преломления.

Показано, что при увеличении содержания в композитах неорганического компонента – полтитаноксида – значения вышеуказанных характеристик повышаются. Так, при увеличении содержания неорганического компонента в 2 раза температура стеклования композиций повышается на $15^{\circ}C$: со $136^{\circ}C$ до $151^{\circ}C$, плотность образцов возрастает от 1.438 до 1.476 г/см^3 , а показатель преломления – от $n_d^{20}=1.549$ до $n_d^{20}=1.556$.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа была исследована термическая стабильность органо-неорганических сополимеров с различным соотношением звеньев МЭГ и TiO_2 . Необходимо отметить, что зависимость сигнала ДСК от температуры для всех исследованных образцов имеет один и тот же характер. На рис. 11 приведена типичная кривая ДСК.

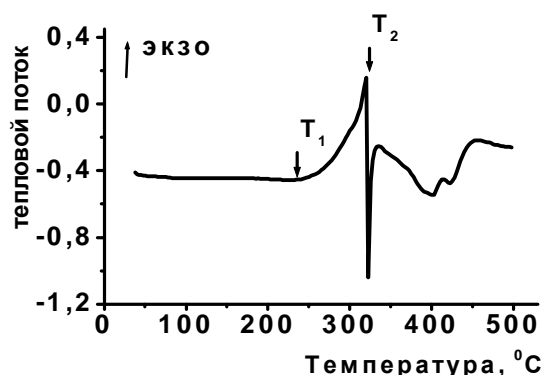


Рис. 11. Кривая ДСК образца гибридного сополимера с исходным мольным соотношением компонентов $[MЭГ]/[Ti(OR^i)_4] = 11$

Начиная с температуры T_1 , выделяется энергия в форме теплоты (экзо-эффект), о чем свидетельствует увеличение значения сигнала ДСК, который резко уменьшается, достигнув максимального значения (T_2) (эндо-эффект).

Данные ДСК подтверждаются результатами исследований потери массы образцов методом ТГ-анализа. На примере композита с исходным мольным соотношением компонентов $[MЭГ]/[Ti(OR^i)_4]$, равным 11, показано, что начало деструкции образца, определенное обоими методами, наблюдается при $235^{\circ}C$. Однако необходимо отметить значительное различие термической устойчивости сополимеров и ПМЭГ. Так, если для ПМЭГ 50%-ная потеря массы происходит при температуре $300^{\circ}C$, то в сополимере она наблюдается при $380^{\circ}C$. Практически полное удаление органической составляющей сополимера наблюдается при температуре, близкой к $500^{\circ}C$, в то время как ПМЭГ разрушается практически полностью уже при $380^{\circ}C$. Таким образом, введение $(-TiO_2)_n$ обуславливает повышенную термическую стабильность гибридных органо-неорганических сополимеров по сравнению с ПМЭГ, которая возрастает при увеличении содержания неорганической составляющей в сополимерах.

Были синтезированы сополимеры на основе полититаноксида и МЭГ, содержащие НРЧ золота. Показано, что увеличение как концентрации допанта, так и органического компонента приводит к росту размеров частиц вплоть до 100 нм, что превышает размеры частиц, полученных в матрице органической – ПММА и сополимеров ММА–ЭГА. Таким образом, введение неорганического компонента открывает дополнительные возможности укрупнения частиц, что

может быть использовано при получении на основе синтезированных композитов так называемых «случайных» лазеров.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены особенности процесса получения наночастиц золота в твердых полимерных средах различной природы и растворах хитозана с использованием в качестве металлсодержащего прекурсора HAuCl_4 в отсутствие дополнительно вводимых восстановителей. Он включает восстановление *in situ* HAuCl_4 при кратковременном УФ-воздействии и процесс формирования наночастиц в полимерном носителе при температурах, не превышающих температуру стеклования полимера.

2. Наночастицы золота получены в твердых пленках ПММА и сополимеров ММА–ЭГА, органо-неорганических композитах, а также растворах хитозана. Увеличение гидрофобности полимерной матрицы приводит к повышению эффективной энергии активации формирования наночастиц от 85 до 141 кДж/моль для ПММА и сополимеров ММА–ЭГА соответственно.

3. Показано, что размеры наночастиц золота и степень их полидисперсности существенно зависят от природы и структуры полимерной матрицы, а также от соотношения полимер–допант. Средний размер частиц увеличивается от 10 до 100 нм в ряду хитозан < ПММА < сополимер ММА–ЭГА < органо-неорганические сополимеры МЭГ и титанооксида.

4. Наночастицы золота в растворах хитозана проявляют антиоксидантную активность по отношению к гидроксильным радикалам *in vitro* и *in vivo*. Наблюдали снижение содержания продуктов свободнорадикального окисления в плазме крови крыс как в условиях нормы, так и при γ -облучении. Дисперсии наночастиц золота в растворах хитозана агрегативно устойчивы в течение полугода.

5. Синтезированы твердые оптически прозрачные гибридные органо-неорганические композиты на основе полититанооксида и ПМЭГ с различным соотношением компонентов. Композиты характеризуются УФ-индуцированным переходом $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, приводящим к возникновению полосы поглощения в

видимой области спектра. Интенсивность и время релаксации перехода зависят от соотношения органического и неорганического компонентов. Исследования, проведенные в ИПФ РАН, показали возможность оптической записи информации при воздействии лазерного излучения на гибридные композиты.

6. Гибридные сополимеры характеризуются синергизмом свойств компонентов: введение полтитаноксида повышает термическую стабильность композитов по сравнению с органическим полимером, приводит к увеличению температуры стеклования на 15°C и показателя преломления до 1.56, а органический компонент обеспечивает формоустойчивость и повышенную прочность.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ:

1. Смирнова Л.А., Александров А.П., **Якимович Н.О.**, Сапогова Н.В., Кирсанов А.В., Соустов Л.В., Битюрин Н.М. УФ-индуцированное формирование наночастиц золота в полимерной матрице полиметилметакрилата // Доклады академии наук. - 2005. - Т. 400, № 6. - С. 779-781.
2. Alexandrov A., Smirnova L., **Yakimovich N.**, Sapogova N., Soustov L., Kirsanov A., Bityurin N. UV-initiated Growth of Gold Nanoparticles in PMMA Matrix // Appl. Surf. Sci. - 2005. - V. 248. - P. 181-184.
3. Корягин А.С., Ерофеева Е.А., Александрова Е.А., Смирнова Л.А., **Якимович Н.О.**, Мальков А.В. Анализ антиоксидантных свойств хитозана и его олигомеров // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. - 2006. - Т. 142, № 10. - С. 444-446.
4. **Якимович Н.О.**, Сапогова Н.В., Смирнова Л.А., Александров А.П., Грачева Т.А., Кирсанов А.В., Битюрин Н.М. Золотосодержащие нанокпозиционные материалы на основе гомо- и сополимеров метилметакрилата // Химическая физика. - 2008. - Т. 27, № 1. - С. 61-68.
5. Смирнова Л.А., Битюрин Н.М., Александров А.П., **Якимович Н.О.**, Сапогова Н. В., Жильцов С.А. Влияние природы полимерной матрицы на скорость формирования и свойства наночастиц золота // III Всеросс. Каргинская конф. «Полимеры-2004»: Тез. докл., Москва, 2004. - Т. 2. - С. 150.
6. Alexandrov A., Smirnova L., **Yakimovich N.**, Sapogova N., Soustov L., Bityurin N. Photo-initiated Growth of Gold Nanoparticles in Polymer Matrices // The 4-th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications 4-ICPEPA: Abstracts. Lecce, Italy, 2004. - P. 4015.
7. **Якимович Н.О.**, Сапогова Н.В. УФ индуцированное формирование и характеристики наноразмерных частиц золота в полимерной матрице хитозана // 11-ая Междун. конф. студентов и аспирантов.: Тез. докл. Казань, 2005. - С. 237.
8. Alexandrov A., Smirnova L., **Yakimovich N.**, Sapogova N., Gracheva T., Bityurin N. Experimental and Theoretical Investigation of Gold Nanoparticles Formation in

Different Polymer Matrices // European Polymer Congress: Abstracts. Moscow, 2005. - P. 3.2-40.

9. **Якимович Н.О.**, Сапогова Н.В., Смирнова Л.А., Александров А.П., Грачева Т.А., Битюрин Н.М. Исследование структуры и особенностей формирования Au-содержащих полимерных нанокомпозитов в тонких пленках // Междун. конф. “Тонкие пленки и наноструктуры: Тез. докл. Москва, 2005. - Ч. 2. - С. 85-88.
10. Грачева Т.А., Смирнова Л.А., **Якимович Н.О.**, Дроздов Ю.Н., Щуров А.Ф. Исследования структуры Au-содержащих нанокомпозиций в полимерных матрицах рентгеновскими методами // V Нац. конф. РСНЭ НАНО-2005: Тез. докл. Москва, 2005. - С. 199.
11. **Якимович Н.О.**, Гусейнов Д.В., Клычков К.С. Изучение особенностей формирования и свойств Au-содержащих полимерных нанокомпозитов // 11-я Нижегородская сессия молодых ученых.: Тез. докл. “Татинец”, 2006. - С. 174-175.
12. **Якимович Н.О.**, Смирнова Л.А., Александров А.П., Грачева Т.А., Клычков К.С., Битюрин Н.М. Рентгенографические исследования кинетики формирования наночастиц золота в твердых полимерных матрицах // IV Междун. конф. “Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация”: Тез. докл. Иваново, 2006. - С. 47.
13. **Якимович Н.О.**, Киселев М.Б., Смирнова Л.А., Александров А.П., Битюрин Н.М., Арапова А.В. Гибридные материалы на основе полититаноксида и органической полимерной матрицы // IV Всеросс. Каргинская конф.: Тез. докл. Москва, 2007. - Т. 3. - С. 270.
14. Sapogova N., **Yakimovich N.**, Alexandrov A., Gracheva T., Smirnova L., and Bityurin N. Photoinduced formation of nanosized gold particles in different solid polymeric matrices // International Conference “Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies” FLAMN-07: Abstracts. St. Petersburg, 2007. - P. 93.
15. Смирнова Л.А., Кирьянов К.В., **Якимович Н.О.** Термохимическое изучение обменных реакций в системе монометакрилат этиленгликоля – изопропоксид титана // XVI Междун. конф. по химической термодинамике в России РССТ 2007: Тез. докл. Суздаль, 2007. - С. 4S-483.