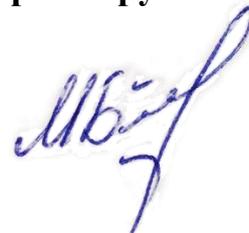


На правах рукописи



Беканова Марианна Зауровна

**Моно- и телехелики полиметилметакрилата и их нанокompозиты с
квантовыми точками на основе селенида кадмия**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения,
химические науки

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории полимеризационных процессов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель:

Черникова Елена Вячеславовна

доктор химических наук, доцент «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета

Официальные оппоненты:

Бадамшина Эльмира Рашатовна

доктор химических наук, профессор, Институт проблем физической химии Российской академии наук, заместитель директора

Алентьев Александр Юрьевич

доктор химических наук, профессор, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), ведущий научный сотрудник

Кузнецов Александр Алексеевич

доктор химических наук, профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), заведующий лабораторией термостойких термопластов

Защита состоится 18 декабря 2019 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета МГУ 02.10 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, д. 1, стр. 40, химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, аудитория 501.

E-mail: dolgova2003@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «Истина»: istina.msu.ru/dissertations/248378099/

Автореферат разослан ___ ноября 2019 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.02.10,
кандидат химических наук



А.А.Долгова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десятилетия разработка композиционных материалов, сочетающих полимерную матрицу и включенные в нее объекты неорганической или органической природы, привлекает интерес многих научных групп. Среди таких материалов особый интерес вызывают полимерные композиты на основе нанокристаллов полупроводников (квантовых точек, КТ) благодаря своим уникальным оптическим свойствам, которые зависят от размеров и формы КТ и природы лигандов на их поверхности. Такие материалы являются перспективными для использования в разнообразных приложениях – от биомедицинских (для диагностики) до разработки полноцветных дисплеев и полупроводниковых светоизлучающих устройств. Требования к характеристикам и свойствам полимерной матрицы различаются в зависимости от области применения нанокомпозитов. Например, это могут быть полимеры, которые должны быть оптически прозрачными в видимом спектральном диапазоне. К таким полимерам относится полиметилметакрилат (ПММА), который широко используется в качестве пластикового оптического волокна. Общим требованием к полимерной матрице является стабилизация КТ, предотвращающая их агрегацию и обеспечивающая сохранение оптических свойств КТ.

Известны разные физические и химические методы по включению квантовых точек в полимерную матрицу; среди них перспективными являются различные варианты лигандного обмена, в ходе которого низкомолекулярный стабилизатор замещается на полимерный. Это позволяет использовать полимер одновременно как матрицу и как стабилизатор КТ. Однако данный подход применим только к полимерам, содержащим функциональные группы, способные к связыванию с поверхностью КТ. Традиционно для этой цели используют макромолекулы гомо- или блок-сополимеров с карбоксильными или пиридиновыми боковыми заместителями. В первом случае это ограничивает спектр возможных полимеров, а во втором – требуется более сложный синтез полимера. Другим возможным решением является применение макромолекул с концевыми функциональными группами (моно- и телехеликов¹), способными к связыванию. Такие группы можно задавать или непосредственно в ходе синтеза макромолекул, или путем простой химической модификации.

Для синтеза подобных макромолекул можно использовать радикальную полимеризацию с обратимой деактивацией цепи, которая доказала свою эффективность в синтезе полимеров с заданной молекулярной структурой цепи, включая функциональность концевых групп. Одним из вариантов такой полимеризации является полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации, в результате которой образуются макромолекулы с концевыми α - и ω -группами. Эти группы задаются исключительно

¹ Моно- и телехелики – макромолекулы с одной и двумя заданными концевыми группами, соответственно

химической природой ОПЦ-агента $R-S-C(=S)-Z$, т.е. структуру макромолекулы в общем виде можно представить как $R-P_n-S-C(=S)-Z$. Дитиокарбонильная $-S-C(=S)-Z$, т.е. ω -группа, в макромолекуле является удобным объектом для дальнейшей модификации. Это позволяет применить такие макромолекулы в качестве «строительных элементов» для создания гибридных материалов за счет химического связывания их концевых групп с поверхностью КТ.

Разработка методов синтеза таких функционализированных макромолекул и создание с их помощью нанокомпозитов, сохраняющих оптические свойства КТ и свойства полимерной матрицы, является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. К моменту постановки настоящей работы в литературе были представлены единичные публикации, в которых описана принципиальная возможность применения монохеликов на основе жидкокристаллических полимеров с концевыми тиольными группами для стабилизации наночастиц золота. Кроме того, были описаны основные методы модификации дитиокарбонильной группы. Условия практической реализации этих реакций зависят от природы полимерного заместителя и группы Z и известны, главным образом, для полистирола и полиакрилатов, однако для полиметакрилатов эти данные отрывочные или противоречивые.

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза моно- и телехеликов полиметилметакрилата (ПММА) с заданными концевыми функциональными группами ($-SH$, $-COOH$) и получении на их основе нанокомпозитов с квантовыми точками CdSe типа ядро и ядро-оболочка с равномерным распределением КТ в матрице полимера.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи**:

- 1) синтезировать ПММА методом ОПЦ-полимеризации и разработать условия для количественной модификации концевых дитиокарбонильных групп (восстановление, радикальное замещение, термолиз);
- 2) синтезировать и охарактеризовать квантовые точки на основе CdSe;
- 3) изучить взаимодействие концевых функциональных групп ПММА с квантовыми точками;
- 4) синтезировать нанокомпозиты и изучить их оптические и механические свойства.

Объекты исследования включают моно- и телехелики ПММА, полученные ОПЦ-полимеризацией метилметакрилата (ММА) под действием 4-циано-4-(тиобензоилтио)пентановой кислоты и S-2-циано-2-пропил-S'-додецилтритиокарбоната, и квантовые точки на основе CdSe со структурой ядро и ядро-оболочка.

Научная новизна работы

Впервые установлены основные кинетические параметры и предложен двухстадийный механизм термолиза тритиокарбонатной группы.

Впервые методом динамического светорассеяния доказано протекание лигандного обмена и комплексообразование между концевыми тиольными и

карбокисильными группами полиметилметакрилата и КТ на основе CdSe. Показано, что стабилизация квантовых точек моно- и телехеликами ПММА предотвращает агрегацию КТ. При этом квантовые точки в нанокompозитах сохраняют свои оптические свойства, включая способность к фотоактивации при постоянном облучении.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что доказано комплексообразование между концевыми тиольными и карбокисильными группами полиметилметакрилата и квантовыми точками на основе CdSe; установлена связь между молекулярной массой (ММ) полимера, его функциональностью и концентрацией, а также формой и природой КТ в образовании комплексов. Полученные результаты важны для разработки теоретических основ создания нанокompозитов с равномерным распределением КТ в матрице аморфного полимера.

Практическая значимость работы заключается в разработке метода получения нанокompозитов на основе функционализованного ПММА и квантовых точек с применением ОПЦ-полимеризации. Предложенный подход к получению нанокompозитов КТ с моно- и телехеликами ПММА путем замещения низкомолекулярных лигандов, стабилизирующих предварительно синтезированные КТ, полимерными моно- и телехеликами позволяет существенно расширить возможности создания коллоидных кристаллов, структура которых характеризуется периодическим изменением физических характеристик в пространстве. Это открывает широкие перспективы для создания новых оптических материалов, включая фотонные кристаллы.

Методология и методы исследования базировались на комплексном подходе к решению поставленных в диссертации задач, заключающемся в разработке методов контролируемого синтеза моно- и телехеликов полиметилметакрилата и их применению для получения нанокompозитов с квантовыми точками селенида кадмия, и использовании современных экспериментальных методов исследования. В работе применяли следующие методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), динамическое рассеяние света (ДРС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), УФ-видимая и ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), спектрофлуориметрия, флуоресцентная микроскопия.

Положения, выносимые на защиту

1. Сравнительный анализ реакций термолиза, радикального замещения и восстановления $-S-C(=S)-Z$ группы в дитиобензоате и тритиокарбонате на основе полиметилметакрилата и обоснование условий для количественной модификации дитиобензоатной и тритиокарбонатной групп.

2. Применение метода динамического светорассеяния и подхода макромолекулы – «невидимки» для изучения комплексообразования моно- и телехеликов полиметилметакрилата с квантовыми точками.

3. Влияние ММ полимера, его функциональности и концентрации, формы и природы КТ на комплексообразование моно- и телехеликов полиметилметакрилата с квантовыми точками.

4. Оптические и механические свойства синтезированных нанокомпозитов.

Личное участие автора являлось основополагающим и заключалось в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов: ГПХ, ДРС, УФ-видимая и ИК-спектроскопия, спектрофлуориметрия, ПЭМ, ДСК, флуоресцентная микроскопия. Результаты работы были представлены на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), VII Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2017" (Москва, Россия, 2017 г.), Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018), 13-й и 14-й Международной конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2017 и 2018 г.г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2017, 2018 и 2019 г.г.), XV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» «Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 печатных работ, из них 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 19 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (239 наименований). Работа изложена на 161 страницах, содержит 73 рисунка, 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного направления, практическая и теоретическая значимость и новизна полученных результатов, сформулирована основная цель исследования.

Глава 1 является **обзором литературы**, в котором рассмотрено современное состояние исследований в области синтеза полимеров в условиях ОПЦ-полимеризации и химической модификации дитиокарбонильных групп, а также способы синтеза и стабилизации КТ, их свойств и основных направлений применения. На основании

литературных данных сделан выбор объектов исследования и формулируется постановка задачи.

Глава 2 – экспериментальная часть, в которой описаны исходные вещества и способы их очистки, методики проведения полимеризации и химической модификации дитиокарбонильных групп полимеров, методики синтеза квантовых точек и их характеристики, а также приведено описание использованных в работе физико-химических методов исследования².

Глава 3 описывает **результаты и их обсуждение** и состоит из трех основных частей, посвященных синтезу моно- и телехеликов ПММА, изучению их взаимодействия с КТ и синтезу и характеристике нанокомпозитов.

3.1. Синтез моно- и телехеликов полиметилметакрилата

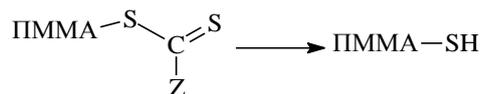
В настоящей работе под действием ОПЦ-агентов 4-циано-4-(тиобензоилтио)пентановой кислоты (**ЦКБ**, $Z = \text{Ph}$, $R = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$) и *S*-2-циано-2-пропил-*S'*-додецилтритиокарбоната (**ЦТК**, $Z = \text{SC}_{12}\text{H}_{25}$, $R = \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$) были синтезированы образцы ПММА (таблица 1) и использованы для химической модификации ω -группы.

Таблица 1. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики ПММА

Полимер	[ОПЦ], моль/л	[ДАК], моль/л	M_n	\bar{D}
ПММА-Б1	ЦКБ, 7×10^{-2}	1×10^{-3}	8400	1.11
ПММА-К1	ЦТК, 1×10^{-1}	1×10^{-3}	7700	1.25
ПММА-Б2	ЦКБ, 3.2×10^{-2}	5×10^{-4}	14000	1.08
ПММА-К2	ЦТК, 3×10^{-2}	5×10^{-4}	14900	1.25
ПММА-Б3	ЦКБ, 3×10^{-2}	1×10^{-3}	32700	1.16
ПММА-К3	ЦТК, 5×10^{-2}	1×10^{-4}	33600	1.22
ПММА-Б4	ЦКБ, 1×10^{-2}	5×10^{-4}	51200	1.35
ПММА	-	1×10^{-2}	18100	1.89

3.1.1. Реакция превращения дитиокарбонильной группы в тиольную

Основные способы превращения дитиокарбонильной группы в тиольную включают реакцию с нуклеофилом (амином, тиолом, спиртом) и реакцию с восстановителем (например, боргидридом натрия). Было проведено сравнительное исследование применения разных реагентов с целью поиска оптимальных условий для количественного превращения дитиобензоатной ($Z = \text{Ph}$) и тритиокарбонатной ($Z = \text{SC}_{12}\text{H}_{25}$) групп в тиольную:



² Автор выражает благодарность Кудрявцеву Я.В. за помощь в обсуждении результатов термоллиза; Шандрюку Г.А. за помощь в синтезе КТ; Литманович Е.А. за помощь в постановке экспериментов по светорассеянию и обсуждении результатов; Сыбачину А.В. за помощь в проведении флуоресцентной микроскопии; Ежову А.А. и Абрамчуку С.С. за помощь в проведении ПЭМ, Бугакову М.А. за помощь в изучении фотолюминисценции и Тальрозе Р.В. за помощь в обсуждении свойств нанокомпозитов.

Степень превращения дитиокарбонильной группы определяли по данным УФ-спектроскопии (рис. 1а, 1б), регистрируя поглощение этих групп и рассчитывая их концентрацию, используя значения коэффициента молярного поглощения в хлороформе: $(9.2 \pm 0.1) \times 10^3$ л/(моль \times см) при 304 нм для дитиобензоата и $(18.1 \pm 0.6) \times 10^3$ л/(моль \times см) при 309 нм для тритиокарбоната. Отсутствие побочных продуктов димеризации подтверждали методом ГПХ (рис. 1в).

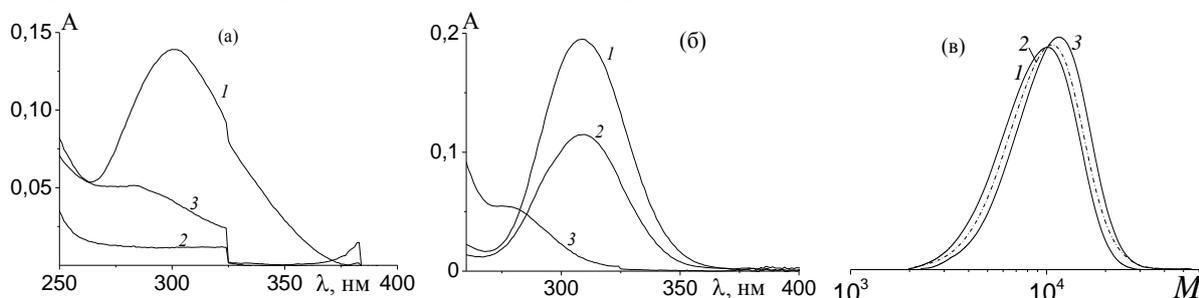


Рисунок 1. УФ-спектры растворов в хлороформе исходного ПММА (1), ПММА после восстановления NaBH_4 (2) и аминолита с $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (3) (а, б): ПММА-Б1 (а), ПММА-К1 (б). Кривые ГПХ (в) ПММА-К1 до (1) и после реакции с NaBH_4 (2) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (3).

Для ПММА с дитиобензоатной группой применение 100-кратного мольного избытка водного раствора боргидрида натрия приводит к полному восстановлению до тиольной группы в отличие от аминолита, который оказывается менее эффективным (рис. 1а, табл. 2). Для ПММА с тритиокарбонатной группой полное превращение в тиольную группу наблюдается в случае аминолита, а восстановление, напротив, неэффективно (рис. 1б, табл. 2). Во всех случаях ММР продукта сохраняется унимодальным и практически не отличается от ММР исходного полимера, подтверждая отсутствие побочных реакций димеризации (рис. 2в).

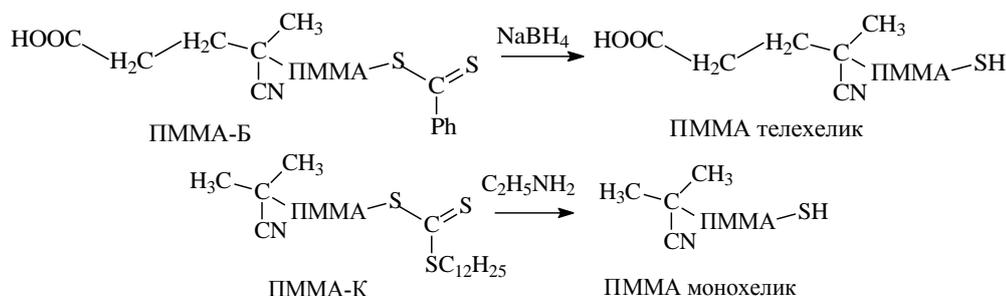


Таблица 2. Степень превращения дитиокарбонильной группы в ПММА после восстановления и аминолита и молекулярно-массовые характеристики полимера

Полимер	Реагент	Конверсия-SC(=S)Z групп, %	M_n	\bar{D}
ПММА-Б1	NaBH_4	95	9100	1.13
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	71	8600	1.13
ПММА-К1	NaBH_4	40	9200	1.21
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	95	8300	1.22
ПММА-Б3	NaBH_4	95	30200	1.15
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	70	30800	1.15
ПММА-К3	NaBH_4	40	31400	1.21
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	95	30200	1.20

При правильном выборе условий реакции основным продуктом является ПММА с концевой группой от радикала инициатора, P_n-X . Однако для ПММА с концевой дитиобензоатной группой возможны побочные реакции обрыва, приводящие к образованию и других продуктов с большей ММ. Как видно на рис. 2, увеличение концентрации ДАК по отношению к ПММА-Б1 приводит к подавлению побочных реакций обрыва макрорадикалов на радикальных интермедиатах и сохранению унимодального ММР продукта реакции. Иными словами, радикалы инициатора успевают оборвать радикалы ПММА• (P_n^\bullet) до их взаимодействия с интермедиатами $Int1^\bullet$ или $Int2^\bullet$. Таким образом, чем выше концентрация ДАК, тем вероятнее становится реакция радикалов инициатора с макрорадикалами и интермедиатом $Int1^\bullet$. С этой точки зрения оптимальным является соотношение $[ДАК]/[ПММА-Б1] = 100/1$ и относительно низкая абсолютная концентрация полимерных цепей, которая предотвращает образование заметной концентрации интермедиатов. В результате реакции замещения образуется низкомолекулярный дитиобензоат, который способен выполнять функцию ОПЦ-агента в полимеризации ММА (табл. 2).

Таблица 2. Результаты замещения дитиобензоатной группы в ПММА-Б1 и пост-полимеризации ММА с регенерированным ОПЦ-агентом

[ДАК]/[ПММА-Б1], мол. %	Время, ч	“живые” цепи, мол. %	[ДАК] $\times 10^3$, моль/л	Пост-полимеризация	
				$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
20	2.5	30.0	22	65	2.0
	5	9.1	7	95	2.1
	24	7.9	1	180	2.1
40	2.5	11.7	44	125	2.1
	5	5.1	14	270	2.0
	24	3.7	1	310	2.1
100	2.5	0	110	70	2.0
	5	0	35	70	2.1
	24	0	1	340	2.1
—	24	—	1	1100	2.3
—	24	100	1	570	1.67

Стабильность радикальных интермедиатов, образуемых тритиокарбонатами, более низкая. Как следствие, в аналогичных условиях вероятность побочных реакций обрыва наинтермедиатах при взаимодействии ПММА-К1 с ДАК низкая, что должно приводить к образованию ПММА- $C(CH_3)_2(CN)$ (P_n-X):

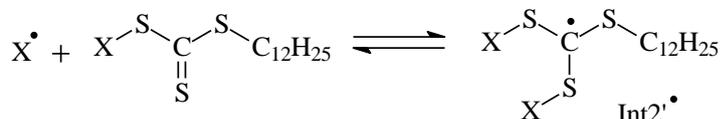
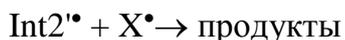
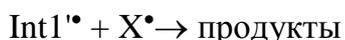
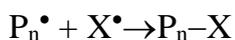
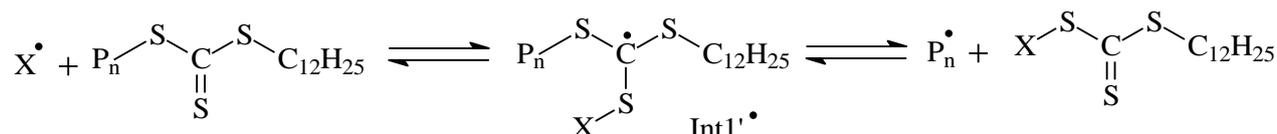


Таблица 3. Результаты замещения тритиокарбонатной группы в ПММА-К1

[ДАК]/ [ПММА-К1], мол. %	Время, ч	M_n	\bar{D}	“живые” цепи, мол. %
20	2.5	8000	1.24	12.3
	5	7900	1.22	8.6
	24	8100	1.23	6.8
40	2.5	7900	1.21	5.5
	5	8000	1.23	4.3
	24	8200	1.24	2.5

Это может быть обусловлено более высокой скоростью фрагментации тритиокарбонатных интермедиатов по сравнению с дитиобензоатными. Таким образом, для ПММА с тритиокарбонатной группой требуются более мягкие условия для реакции замещения.

3.1.3. Термолиз дитиокарбонильной группы

Нагревание ПММА с концевой дитиокарбонильной группой в инертной атмосфере приводит к отщеплению серосодержащего фрагмента и образованию концевого ненасыщенного звена ММА. Однако кинетика и механизм этого процесса определяются химической природой дитиокарбонильной группы.

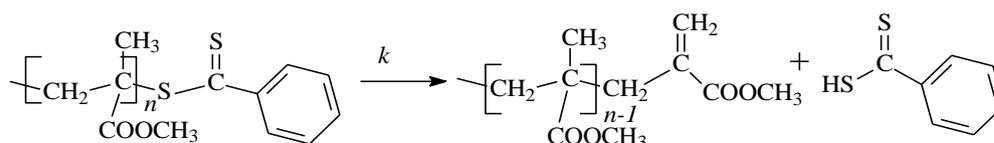
Установлено, что отщепление концевой дитиобензоатной группы в ПММА начинается при 120°C и протекает с заметной скоростью при 140°C и выше (табл. 4).

Таблица 4. Характеристики ПММА-Б1, подвергнутого термолизу в течение 24 ч и пост-полимеризации

$T, ^\circ\text{C}$	M_n	\bar{D}	[PhC(=S)S-], моль/л ^A	«Живые» цепи, мол. % ^A	Постполимеризация ^B	
					$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
–	8400	1.11	0.75×10^{-4}	~100	170 ^C	1.21
100	9500	1.10	0.71×10^{-4}	92	180	1.21
120	9600	1.10	0.14×10^{-4}	19	210	1.81
140	9600	1.09	1.0×10^{-6}	< 1.0	370	2.2
160	9600	1.09	0.5×10^{-6}	< 1.0	230	2.5
180	9500	1.09	0.5×10^{-6}	< 1.0	280	2.5

^A Определены по данным УФ-спектроскопии в ТГФ. ^B Пост-полимеризацию проводили при 80 °C в течение 24 ч при [ПММА-Б1] = [ДАК] = 10^{-3} моль/л. ^C Теоретическое значение $M_n = 174\,000$.

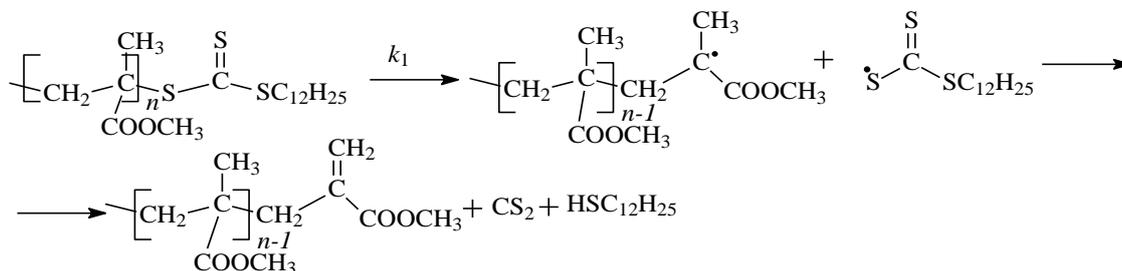
Кинетика реакции подчиняется уравнению первого порядка и не зависит от ММ полимера (рис. 3а); при 140°C константа скорости распада $k = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.



Устойчивость тритиокарбонатной группы ниже: ее отщепление начинается уже при 100°C и протекает с заметной скоростью при 120°C и выше (табл. 5). Однако механизм этой реакции более сложный. При температуре 140°C и ниже кинетика отщепления тритиокарбонатной группы не подчиняется уравнению первого порядка

(рис. 3б), и только при 160°C и выше, термолиз CS₃ группы протекает одностадийно и описывается кинетикой реакции первого порядка (рис. 3в). На основании экспериментальных данных можно предложить следующий механизм термолиза.

Направление 1:



Направление 2:

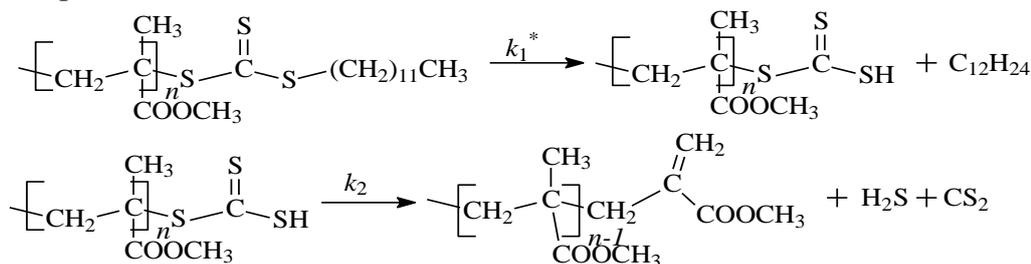


Таблица 5. Характеристики ПММА-К1, подвергнутого термолизу в течение 24 ч и пост-полимеризации

T, °C	M _n	Đ	[-SC(=S)S-C ₁₂ H ₂₅], моль/л	«Живые» цепи, мол.%	Пост-полимеризация	
					M _n ×10 ⁻³	Đ
–	14900	1.25	1.54×10 ⁻⁴	100	200 ^A	1.24
100	15300	1.27	0.72×10 ⁻⁴	46	200	1.97
120	15200	1.27	5×10 ⁻⁶	3	550	1.90
140	14700	1.26	5×10 ⁻⁶	3	610	2.12
160	14300	1.27	3×10 ⁻⁶	2	600	2.30
180	13600	1.28	2×10 ⁻⁶	1	600	2.50

^AТеоретическое значение M_n = 190 000.

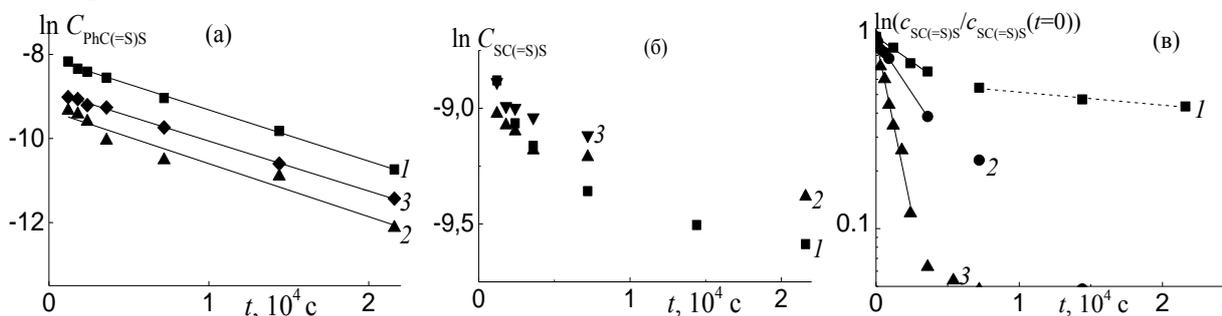


Рисунок 3. Изменение концентрации дитиокарбонильных групп от времени в полулогарифмических координатах при термолизе для ПММА-Б (а) и ПММА-К (б, в). (а) ПММА-Б1 (1), ПММА-Б2 (2), ПММА-Б3 (3) при 140 °C; (б) ПММА-К1 (1), ПММА-К2 (2), ПММА-К3 (3) при 120 °C; (в) ПММА-К1 при 120 (1), 140 (2) и 160 °C (3).

Константы скорости для ПММА-К1 можно оценить из анализа зависимостей (рис. 3в) на начальном участке термолиза $k_1+k_1^* = (5.2 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ и на втором линейном

участке $k_2 = (6.8 \pm 1.0) \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 120 °С; $k_1+k_1^* = (1.12 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 140 °С и $(3.3 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 160 °С. Видно, что по порядку величины этот результат сопоставим с данными для ПММА-Б1. Поскольку $k_2 \ll k_1+k_1^*$, то относительный вклад быстрой и медленной стадий термоллиза определяется отношением $k_1^*/(k_1+k_1^*)$. С повышением температуры до 160 °С вклад медленного процесса становится незначительным и $k_1 \gg k_1^*$, и термоллиз протекает по одностадийному механизму.

Таким образом, в этой части работы были найдены оптимальные условия для модификации дитиокарбонильной группы в ПММА и синтезирован набор моно- и телехеликов, способных к взаимодействию с поверхностью квантовых точек CdSe.

3.2. Комплексообразование моно- и телехеликов полиметилметакрилата с квантовыми точками CdSe

Коллоидным синтезом были получены толуольные дисперсии следующих КТ, стабилизированных олеиновой кислотой и триоктилфосфином: CdSe со структурой ядро сферической формы, 4.4 нм (рис. 4а) и CdSe тетраподы, 3.8 нм (рис. 4б) и CdSe/ZnS со структурой ядро–оболочка, 5 нм (рис. 4в).

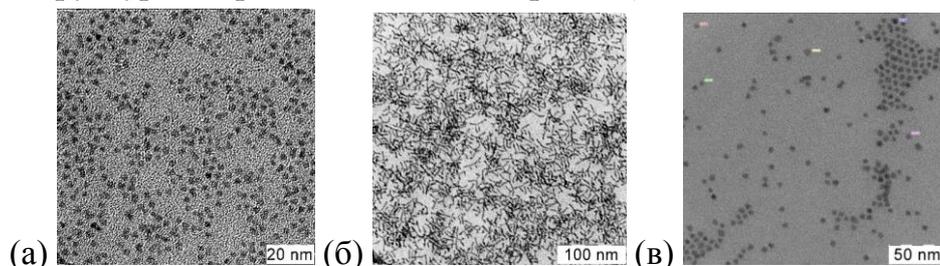


Рисунок 4. Микрофотографии ПЭМ образцов КТ: (а) CdSe сферические, (б) CdSe тетраподы; (в) CdSe/ZnS со структурой ядро–оболочка.

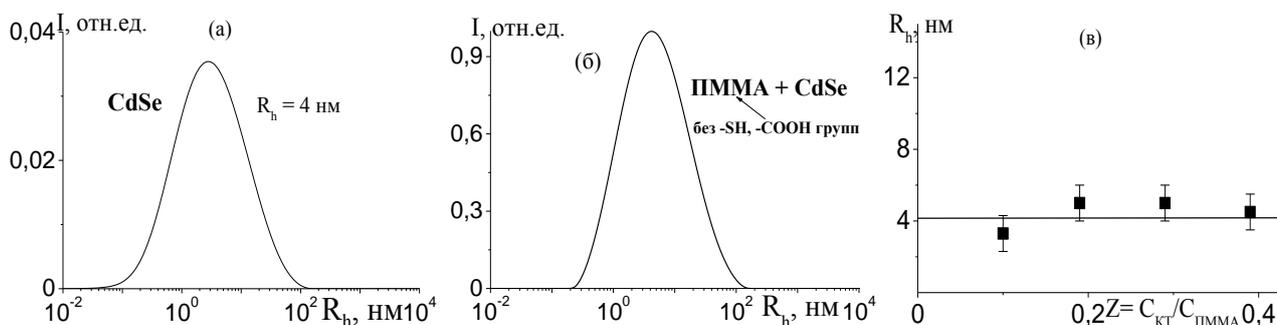


Рисунок 5. Кривые распределения интенсивности светорассеяния по гидродинамическим радиусам для дисперсии КТ в толуоле в отсутствие (а) и присутствии ПММА (б); зависимость гидродинамического радиуса рассеивающих частиц R_h от массового состава смеси КТ и ПММА ($C_{\text{ПММА}}=5 \text{ мг/мл}$, 25°С).

Взаимодействие КТ с моно- и телехеликами ПММА изучали методом динамического светорассеяния (ДРС) в сочетании с подходом «макромолекулы–невидимки». Последний основан на изорефрактивности ПММА в растворе толуола, что делает невозможным измерение гидродинамического радиуса ПММА методом ДРС. Однако это дает возможность исследования смесей КТ и ПММА: если «макромолекулы–невидимки» связываются с частицами, показатель преломления которых отличается от показателя преломления растворителя, то эти частицы движутся

вместе со связанными макромолекулами, и гидродинамический радиус образующегося комплекса может быть определен методом ДРС. При этом наличие несвязанного ПММА не вносит искажений в распределение частиц по размерам, что было доказано на примере ПММА, синтезированного под действием ДАК и не содержащего функциональных групп, способных к связыванию с КТ (рис. 5).

Появление в ПММА концевых функциональных групп, способных к связыванию с КТ, приводит к иным закономерностям. Рассмотрим их на примере телехелика ПММА-БЗ (-SH и -COOH) и монохелика ПММА-КЗ(-SH) близкой ММ ~30000. Зависимость интенсивности рассеянного света как функции состава смесей КТс полимером $Z = C_{КТ}/C_{ПММА}$ ($C_{КТ}$ и $C_{ПММА}$ – массовые концентрации КТ и ПММА) для моно- и телехелика ПММА приведены на рис. 6. Во всех случаях образцы перед измерением выдерживались сутки; результат воспроизводился при повторном измерении через 2 и 3 дня. В обеих системах интенсивность рассеяния возрастает с ростом содержания КТ, и на зависимости можно выделить два линейных участка: начальный (соответствующий избытку ПММА) и конечный (соответствующий значительному избытку КТ).

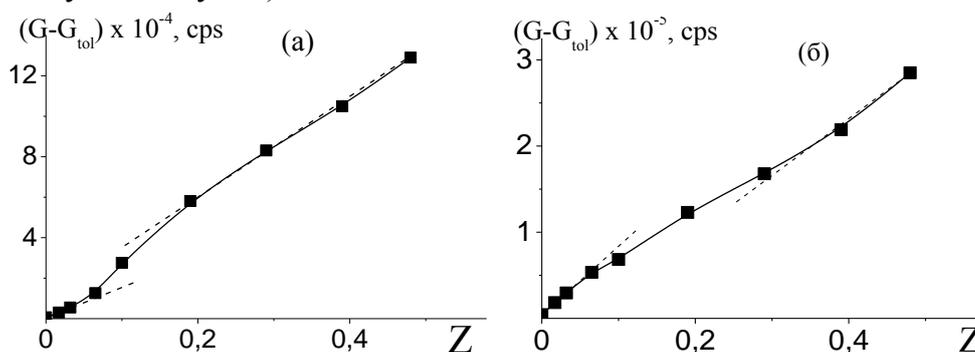


Рисунок 6. Зависимость интенсивности рассеяния света от состава Z смеси КТ и ПММА. ПММА-КЗ (м) – КТ (а) и ПММА-БЗ (т) – КТ (б), $C_{ПММА} = 5$ мг/мл, $T = 25^\circ\text{C}$.

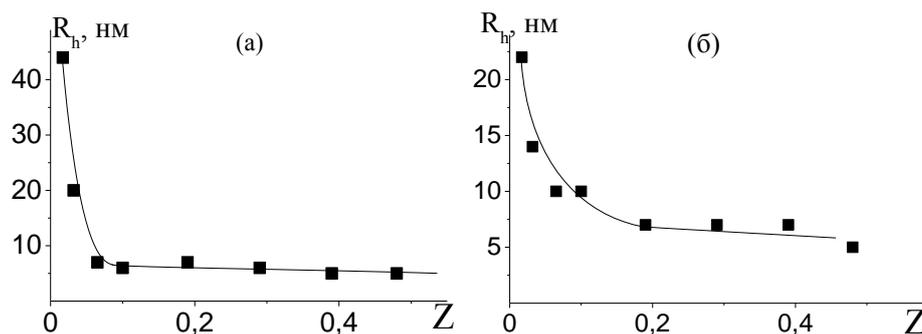


Рисунок 7. Зависимость гидродинамического радиуса от состава Z смеси сферические КТ-ПММА: ПММА-КЗ – КТ (а) и ПММА-БЗ – КТ (б), $C_{ПММА} = 5$ мг/мл, $T = 25^\circ\text{C}$.

Зависимости гидродинамического радиуса рассеивающих частиц от состава смесей приведены на рис. 7. При малых значениях Z средний гидродинамический радиус рассеивающих частиц существенно больше, чем радиус КТ: 44 нм в системе, содержащей монохелик, и 22 нм в случае телехелика. Этот факт свидетельствует о том, что происходит образование комплексов КТ и ПММА (моно- и телехелик). В избытке полимера все КТ связываются в комплекс, а несвязанные «макромолекулы-невидимки»

не вносят вклада в рассеяние, поэтому измеренные при малых Z гидродинамические радиусы соответствуют размерам комплексов КТ-ПММА. По мере увеличения Z в растворе накапливаются избыточные наночастицы, в результате средний гидродинамический радиус уменьшается и стремится к размеру несвязанных КТ.

Таким образом, начальный линейный участок на рис. 6 обусловлен увеличением концентрации частиц комплекса, а конечный – накоплению свободных КТ. Важно отметить, что максимальный радиус, соответствующий размеру комплекса, в случае ПММА монохелика в 2 раза больше, чем в случае полимера телехелика (44 и 22 нм, соответственно). Можно сделать вывод о том, что бифункциональный ПММА прикрепляется к КТ обеими функциональными группами (-SH и -COOH). Накопление свободных КТ (выход зависимости радиуса от состава смеси на плато) начинается при $Z \approx 0.1$ для монохелика и при $Z \approx 0.2$ для телехелика. Это означает, что для полного связывания монохелика требуется в 2 раза меньше КТ, чем для полного связывания такого же количества телехелика, что подтверждает вывод, сделанный выше.

Однако более наглядной характеристикой является не массовое соотношение КТ и макромолекул, а их мольное отношение. Поэтому для последующего анализа состав смеси был представлен в виде количества макромолекул x в расчете на один активный центр КТ. Для расчета x использовали следующие допущения: 1) лигандный обмен между стабилизатором и ПММА протекает самопроизвольно; 2) стерические затруднения для взаимодействия с реакционными центрами на поверхности КТ отсутствуют; 3) все макромолекулы «живые». При расчете учитывали содержание стабилизатора в КТ (определяли по данным ТГА) и диаметр КТ (по данным ПЭМ).

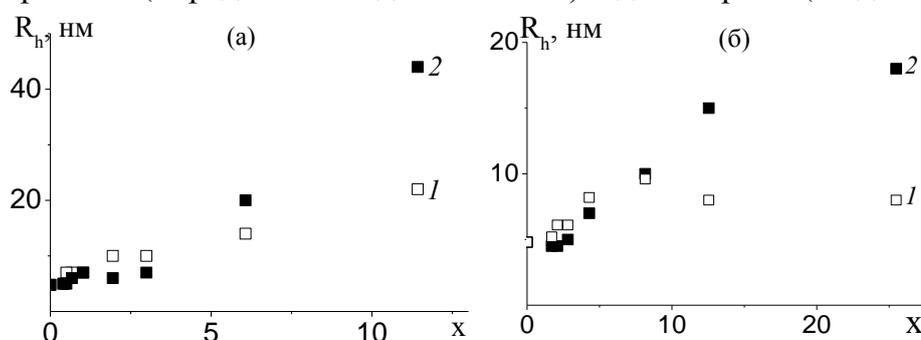


Рисунок 8. Зависимость гидродинамического радиуса рассеивающих частиц R_h от количества x макромолекул ПММА, приходящихся на 1 активный центр сферической КТ. ПММА с $M_n \sim 30000$ (а) и ~ 8000 (б): телехелик (1) и монохелик (2).

Типичные зависимости среднего гидродинамического радиуса R_h частиц от количества макромолекул ПММА, приходящихся на один активный центр сферической КТ приведены на рис. 8. Независимо от ММ полимера наблюдается одинаковая тенденция: вначале при увеличении концентрации полимера значение R_h возрастает линейно для моно- и телехеликов, а затем темп роста величины R_h для монохелика резко увеличивается, а для телехелика – запределивается, и в итоге при одинаковом количестве добавленного полимера значение среднего гидродинамического радиуса R_h частиц для ПММА-монохелика в два раза больше, чем

для телехелика (табл. 6). Обращает на себя внимание тот факт, что связывание протекает эффективно в условиях избытка полимера. Простые оценки зависимости среднего гидродинамического радиуса ПММА, $R_{h,ПММА}$, от его ММ показывают, что макромолекулы ПММА, присоединенные к КТ, имеют конформацию набухшего клубка (показатель α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка по данным работы составляет 0.83), а различие в размерах для моно- и телехеликов одинаковой ММ может быть обусловлено возможностью присоединения макромолекул-телехеликов обоими концами к сферической КТ.

Таблица 6. Гидродинамический радиус комплекса КТ и ПММА

Образец ^A	$M_n \times 10^{-3}$	$R_{h, комплекс}, \text{нм}$	$R_{h, ПММА}^B, \text{нм}$
ПММА-Б4 (м)	51.2	55	26.4
ПММА-К3 (м)	30.2	44	20.9
ПММА-Б1 (т)	9.2	8.6	3.5
ПММА-К1 (м)	8.3	20	8.9
ПММА-Б3 (т)	30.2	22	10.0

^A Обозначение: м – монохелик, т – телехелик. ^B $R_{h, комплекс} = R_{h, КТ} + 2R_{h, ПММА}$

Аналогичные эксперименты были проведены с КТ тетраподами и КТ со структурой ядро-оболочка (рис. 9). В обоих случаях поведение моно- и телехеликов при образовании комплексов с КТ оказывается различным. Анализ зависимостей R_h от количества добавленного полимера позволяет сделать вывод о том, что наличие двух реакционноспособных концевых функциональных групп в случае телехеликов обеспечивает возможность связывания макромолекулы ПММА обоими концами с одной и той же КТ для сферических КТ (рис. 8) и КТ со структурой ядро-оболочка (рис. 9б) или двух КТ в случае тетраподов (рис. 9а).

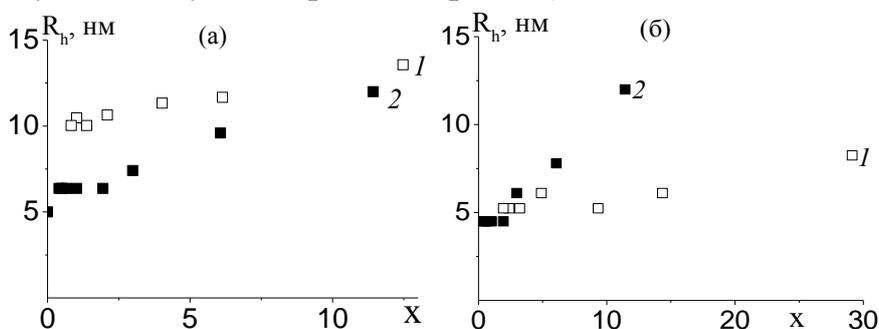


Рисунок 9. Зависимость R_h рассеивающих частиц от количества x макромолекул ПММА, приходящихся на один активный центр КТ: (а) тетраподы, (б) CdSe/ZnS ядро-оболочка. (а) ПММА с $M_n = 30200$: телехелик (1) и монохелик (2). (б) ПММА с $M_n = 9200$ (1) и 30200 (2): телехелик (1) и монохелик (2).

Таким образом, в этой части работы было доказано, что ПММА моно- и телехелики, содержащие $-SH$ или $-COOH$ концевые группы, способны к взаимодействию с поверхностью КТ.

3.3. Нанокompозиты полиметилметакрилата и квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS

Нанокompозиты получали осаждением в гексан дисперсий комплексов КТ и ПММА моно- и телехеликов, очищали от свободных КТ и высушивали. Степень

связывания КТ в композите при составе исходных смесей $Z = 1$ определяли по калибровочным зависимостям, полученным из анализа спектров поглощения дисперсий КТ в толуоле разных концентраций (табл. 7). Видно, что КТ эффективно связываются с полимером телехеликом; повышение ММ полимера приводит к небольшому снижению содержания КТ в композите. Монохелики с концевой тиольной группой оказались менее эффективными, чем телехелики.

Таблица 7 – Степень связывания КТ с моно- и телехеликами ПММА

КТ	Образец	Концентрация КТ в растворе, мг/мл	Z в композите
CdSe	ПММА – КТ	0.024	0.009
	ПММА-К1 – КТ	0.039	0.016
	ПММА-Б1 – КТ	0.113	0.045
	ПММА-К3 – КТ	0.067	0.027
	ПММА-Б3 – КТ	0.078	0.031
CdSe/ ZnS	ПММА – КТ	0.018	0.007
	ПММА-К1 – КТ	0.017	0.007
	ПММА-Б1 – КТ	0.116	0.048
	ПММА-К3 – КТ	0.025	0.010
	ПММА-Б3 – КТ	0.088	0.036

На рис. 10 приведены спектры поглощения и фотолюминесценции для нанокompозитов, полученных из состава $Z = 0.1$ в растворе (1, 1'), пленке (в случае дисперсий КТ речь идет о высушенном золе) до отжига (2, 2') и после отжига при 120°C (3, 3'). Максимум поглощения, отвечающий первому экситонному переходу, лежит при 572 нм для тетраподов CdSe. В случае КТ CdSe при использовании ПММА моно- и телехелика положение максимума поглощения совпадает со значением для дисперсии КТ в толуоле как до отжига, так и после него, т.е. КТ не агрегированы. В случае ПММА, не содержащего функциональных групп, положение максимума поглощения после отжига пленки совпадает с положением максимума высушенной дисперсии КТ, что соответствует агрегации КТ.

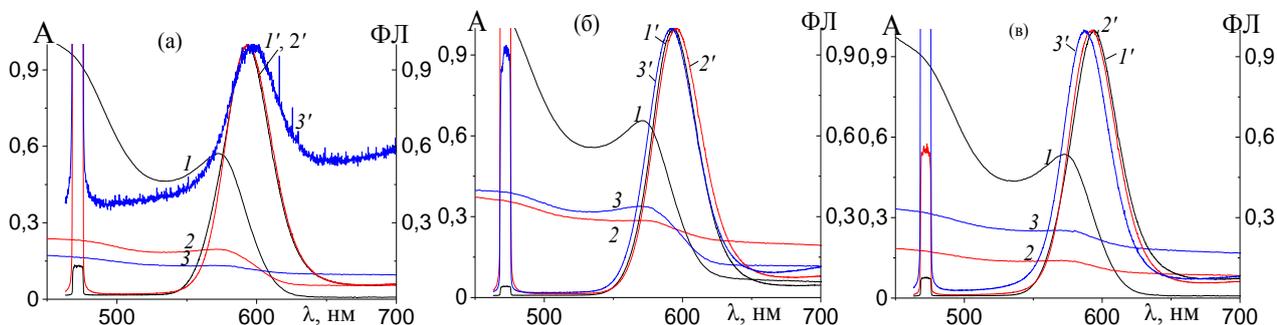


Рисунок 10. Спектры поглощения и фотолюминесценции для нанокompозитов с CdSe, полученных из состава $Z = 0.1$ с участием ПММА (а), телехелика ПММА-Б1 (б) и монохелика ПММА-К1 (в) в растворе (1, 1'), пленке до отжига (2, 2') и после отжига при 120°C (3, 3').

Аналогичные результаты характерны и для КТ CdSe/ZnS и ПММА разной функциональности. При облучении голубым светом с длиной волны $\lambda = 473$ нм наблюдается интенсивная флуоресценция с максимумом пика 593 нм для КТ CdSe. При облучении нанокомпозитов КТ с ПММА также наблюдается интенсивная флуоресценция, однако положение максимума пика зависит от функциональности ПММА. Для пленки нанокомпозита ПММА с КТ тетраподами положение максимума пика флуоресценции не изменяется в растворе и пленке, но после отжига наблюдается агрегация наночастиц, что выражается в смещении пика в длинноволновую область спектра. Для пленки этого же полимера с КТ CdSe/ZnS агрегация наночастиц наблюдается как до отжига, так и после отжига пленки (рис. 11). Иная ситуация характерна для моно- и телехеликов ПММА. В случае КТ тетраподов максимум флуоресценции пленок моно- и телехеликов либо не меняет своего положения, либо сдвигается в коротковолновую область, что свидетельствует об уменьшении размера КТ, а в случае с КТ CdSe/ZnS максимум смещается в длинноволновую область спектра, но в меньшей степени, чем при использовании ПММА.

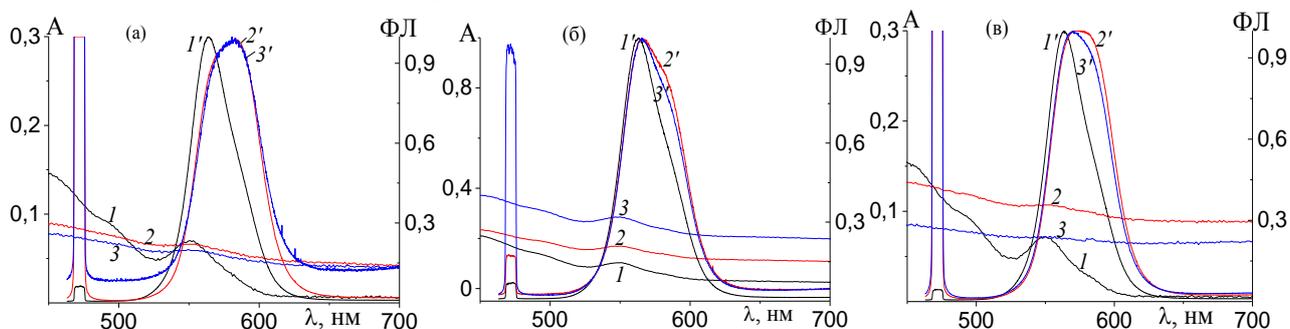


Рисунок 11. Спектры поглощения и фотолюминесценции для нанокомпозитов, полученных из состава $Z = 0.1$ с участием ПММА (а), телехелика ПММА-Б1 (б) и монохелика ПММА-К1 (в) в растворе (1, 1'), пленке до отжига (2, 2') и после отжига при 120°C (3, 3').

Эти результаты согласуются с данными, полученными с помощью флуоресцентного микроскопа при анализе пленок нанокомпозитов. Равномерная флуоресценция по всему образцу наблюдается для систем, содержащих моно- и телехелик. Напротив, из-за агрегации КТ в случае ПММА, полученного обычной радикальной полимеризации, флуоресценция наблюдается в виде небольших пятен.

В этой связи важным является вопрос равномерности распределения КТ в полимерной матрице. На рис. 12 приведены микрофотографии пленок нанокомпозитов с КТ CdSe/ZnS, полученных из раствора полимера в толуоле ($C_{\text{ПММА}} = 5$ мг/мл) при $Z = 0.1$, для ПММА, синтезированного классической радикальной полимеризацией под действием ДАК и не содержащего функциональных групп, способных к связыванию с КТ (б), и с ПММА телехеликом (в) и монохеликом (г). Для сравнения приведена микрофотография высушенной дисперсии КТ, стабилизированных олеиновой кислотой (а). Видно, что при высушивании дисперсии КТ, стабилизированных олеиновой кислотой, образуются области, заполненные равномерно распределенными

КТ сферической формы, и области, не содержащие КТ. В матрице ПММА, не содержащего функциональных групп, КТ агрегируют. Эти данные логично соотносятся с результатами, полученными выше. При этом расстояние между наночастицами меняется в зависимости от функциональности полимера и его ММ. Аналогичный результат наблюдается и для КТ тетраподов при использовании моно- и телехеликов ПММА разной ММ (рис.13).

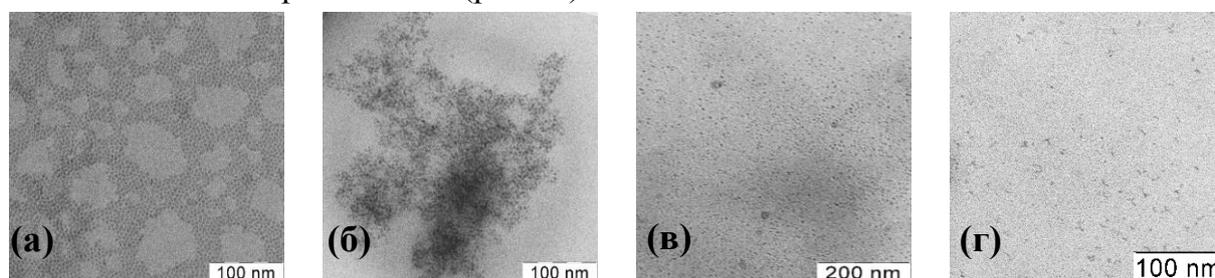


Рисунок 12. Микрофотографии ПЭМ для КТ CdSe/ZnS (а), ПММА – КТ (б), ПММА-Б1–КТ (телехелик, $M_n = 8400$) (в), ПММА-К3–КТ (монохелик, $M_n = 7700$) (г).

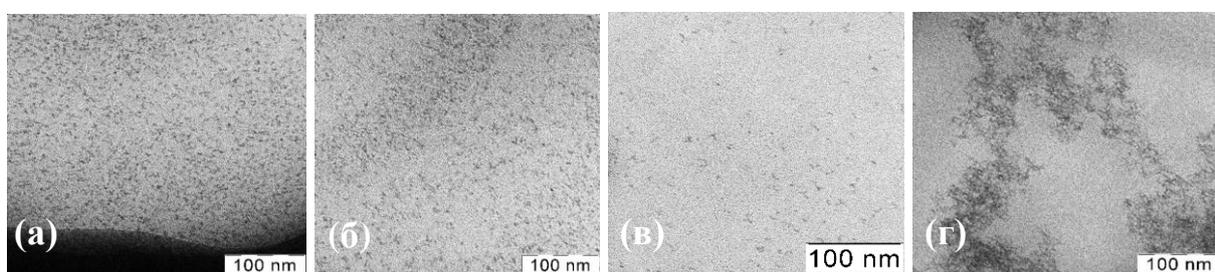


Рисунок 13. Микрофотографии ПЭМ для пленок ПММА-Б1–CdSe тетраподы (телехелик, $M_n = 8400$) (а), ПММА-К1–CdSe (монохелик, $M_n = 7700$) (б), ПММА-Б3–CdSe (телехелик, $M_n = 32700$) (в), ПММА-К3–CdSe (монохелик, $M_n = 33600$) (г) при $Z = 0.1$.

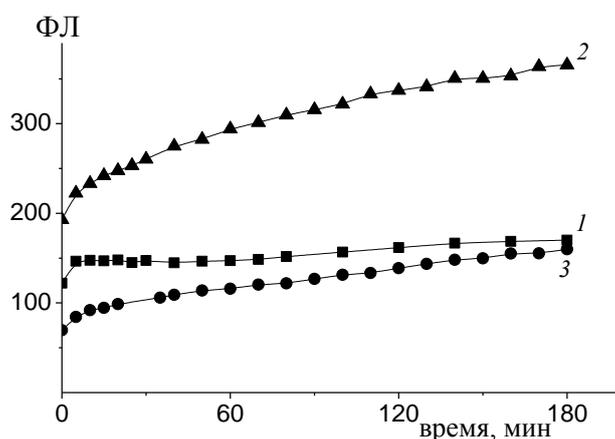


Рисунок 14. Зависимость фотолуминисценции дисперсий КТ CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой (1), ПММА-К3 (2) и ПММА-Б3 (3) при постоянном облучении светом при $\lambda = 520$ нм от времени облучения.

Усилить фотолуминесценцию КТ (фотоактивация) можно, используя облучение. При облучении дисперсий КТ, стабилизированных низкомолекулярным лигандом (олеиновой кислотой) и моно- и телехеликами ПММА, при воздействии постоянного облучения эффект фотоактивации проявляется сильнее в случае использования моно-

и телехеликов ПММА, а не низкомолекулярного стабилизатора (рис. 14). При этом не наблюдается сдвига максимума фотолюминесценции в голубую область спектра.

Механические свойства нанокомпозитов, полученных при разных значениях Z , изучали методами ДСК и ДМА. Видно, что в целом для ПММА телехелика наблюдается тенденция повышения температуры стеклования при введении КТ независимо от ММ полимера (рис. 15). При фиксированной ММ температура стеклования растет при переходе от сферических КТ к тетраподам и КТ со структурой ядро–оболочка. Согласно данным светорассеяния и ПЭМ, в этом же ряду наблюдается увеличение склонности КТ к агрегации при взаимодействии с полимером.

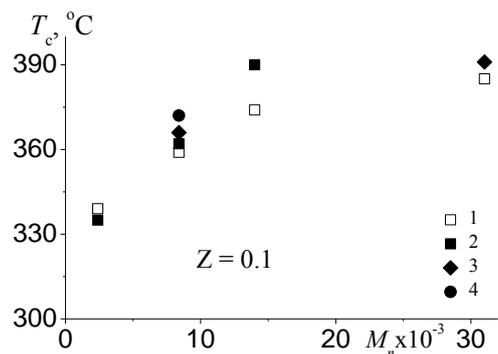


Рисунок 15. Зависимость температуры стеклования T_c ПММА в составе нанокомпозита с КТ при $Z = 0.1$ от ММ полимера. 1 – без КТ 2 – CdSe сферические, 3 – CdSe тетраподы, 4 – CdSe/ZnS.

В таблице 8 суммированы данные анализа нанокомпозитов и исходных полимеров методом ДСК. Полученные результаты не позволяют сделать однозначного вывода о влиянии функциональности ПММА, типа КТ и состава нанокомпозита на температуру стеклования ПММА.

Таблица 8. Зависимость T_c ПММА от типа КТ и состава нанокомпозита

ПММА	КТ	Z	T_c , °C	ПММА	КТ	Z	T_c , °C
ПММА-Б М _n =2400 Телехелик		0	66	ПММА-Б2 телехелик		0	101
	CdSe сферические	0.001	62		CdSe сферические	0.1	117
		0.005	70				
		0.01	65	ПММА-Б3 телехелик		0	112
		0.02	61			CdSe тетраподы	0.1
		0.05	63				
		0.1	62	ПММА-Б3 монохелик		0	118
	0.2	62	CdSe тетраподы		0.1	104	
0.3	71						
ПММА-Б1 Телехелик		0	86	ПММА-Б4 монохелик		0	105
	CdSe сферические	0.1	89		CdSe сферические	0.02	107
						0.1	117
	CdSe тетраподы	0.1	93	0.2		117	
		0.3	107	ПММА-Б1 монохелик	0.1	111	
		0.6	90		0.3	115	
	CdSe/ZnS	0.1	99		0.6	116	
ПММА-Б1 Монохелик		0	96		CdSe/ZnS	0.1	88
	CdSe сферические	0.1	80				

Для ПММА одной ММ при использовании телехеликов температура стеклования ПММА в нанокompозите в целом выше, чем при использовании монохеликов. Можно предположить, что неоднозначность результатов связана с возможным присутствием в нанокompозитах остаточной олеиновой кислоты, высвободившейся в ходе лигандного обмена и способной выполнять функцию пластификатора. Косвенным подтверждением этому служат данные, полученные при использовании ПММА, не содержащего функциональных групп, способных к связыванию. В этом случае температура стеклования ПММА в нанокompозите существенно падает по сравнению с температурой стеклования самого полимера (от 116 до 90 °С для CdSe и 70°С для CdSe/ZnS).

Таким образом, мы показали, что КТ сохраняют свои оптические свойства в матрице моно- и телехеликов. При этом температура стеклования ПММА в нанокompозите изменяется в пределах, не превышающих 10–20°С, что заметно меньше, чем это наблюдается для обычного ПММА, не содержащего функциональных групп, способных к связыванию с КТ.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики количественной модификации концевых групп полиметилметакрилата (ПММА), полученного полимеризацией с обратимой передачей цепи. Установлено, что восстановление дитиокарбонильной группы до тиольной и радикальное замещение дитиокарбонильной группы проходят в более мягких условиях для тритиокарбонатной группы по сравнению с дитиобензоатной.
2. Впервые показано, что термолиз концевой тритиокарбонатной группы протекает по двухстадийному механизму. Определены константы скорости отщепления концевых дитиобензоатной и тритиокарбонатной групп в ПММА.
3. Методом динамического светорассеяния с использованием подхода «макромолекулы-невидимки» впервые доказано образование комплексов между концевыми тиольными и карбоксильными группами полиметилметакрилата и квантовыми точками CdSe и CdSe/ZnS. Установлена взаимосвязь между молекулярной массой полимера, его функциональностью и концентрацией, а также формой и природой квантовых точек (КТ) в образовании комплексов.
4. Показано, что моно- и телехелики полиметилметакрилата стабилизируют квантовые точки в пленках образцов в отличие от ПММА, не содержащего функциональных концевых групп, способных к связыванию.
5. Показано, что пленки нанокompозитов на основе квантовых точек и моно- и телехеликов полиметилметакрилата сохраняют оптические свойства КТ до и после отжига пленок выше температуры стеклования полимера. При этом температура стеклования пленок при введении в матрицу моно- и телехеликов увеличивается на ~10 – 20 °С при массовом содержании квантовых точек 50 – 60 %.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых по базе WebofScience:

1. Litmanovich E.A., Bekanova M.Z., Shandryuk G.A., Chernikova E.V., Talroze R.V. / “Macromolecules-ghosts” in dynamic light scattering analysis: An approach to study interaction between CdSe quantum dots and RAFT-based poly(methyl methacrylate) // Polymer. – 2018. – V. 142. – P. 1–10. (IF = 3.483)
 2. Bekanova M.Z., Neumolotov N.K., Jablanovic A.D., Plutalova A.V., Chernikova E.V., Kudryavtsev Y.V. / Thermal stability of RAFT-based poly(methyl methacrylate): Akinetic study of the dithiobenzoate and trithiocarbonate end-group effect” // Polymer Degradation and Stability.– 2019.– V.164.– P. 18–27. (IF = 3.780)
 3. Bekanova M.Z., Neumolotov N.K., Jablanovic A.D., Plutalova A.V., Chernikova E.V. / Radical substitution of dithiocarbonyl group in poly(methyl methacrylate) synthesized via reversible addition – fragmentation chain transfer // Polymer Science. Ser. C. – 2019. –V. 61.– № 1. –P. 188 – 199. (IF = 1.296)
- (Русская версия: Беканова М.З., Неумолотов Н.К., Ябланович А.Д., Плуталова А.В., Черникова Е.В. / Радикальное замещение дитиокарбонильной группы полиметилметакрилата, полученного полимеризацией с обратимой передачей цепи // Высокомолек. Соед. Сер. С.–2019.– Т. 61.– № 1. –С. 165–176).

Иные публикации: Тезисы докладов на научных конференциях:

1. Беканова М.З., Дериков Я.И., Шандрюк Г.А., Черникова Е.В., Тальрозе Р.В. Нанокompозиты на основе квантовых точек, стабилизированных аморфными полимерными лигандами. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 26-30 сентября 2016, Екатеринбург, Россия. Сборник тезисов, с. 184.
2. Bekanova M.Z., Shandryuk G.A., Talroze R.V., Chernikova E.V. Nanocomposites based on quantum dots stabilized by functionalized poly(methyl methacrylate) ligands. 12th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists. 14-17 ноября 2016, Санкт-Петербург, Россия. Сборник тезисов, с. 33.
3. Беканова М.З. Влияние природы концевых групп в полиметилметакрилате на формирование нанокомпозитов с квантовыми точками селенида кадмия. XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017», Москва, Россия. 10-14 апреля 2017. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2017. ISBN 978-5-317-05504-2.
4. Беканова М.З., Шандрюк Г.А., Черникова Е.В., Литманович Е.А., Тальрозе Р.В. Композиты на основе квантовых точек селенида кадмия, стабилизированных аморфными полимерными лигандами. VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017». 13-17 июня 2017, Москва, Россия. Сборник тезисов, с. 75.
5. Шандрюк Г.А., Беканова М.З., Черникова Е.В., Литманович Е.А., Бондаренко Г.Н., Ежов А.А., Дериков Я.И., Шаталова А.М., Тальрозе Р.В. механические и термические

свойства нанокомпозитов на основе полимеров-монокликов и квантовых точек селенида кадмия. VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017». 13-17 июня 2017, Москва, Россия. Сборник тезисов, с. 463.

6. Bekanova M.Z., Shandryuk G.A., Bondarenko G.N., Derikova Y.I., Ezhov A.A., Kudryavtsev Y.V., Merekalov A.S., Talroze R.V., Chernikova E.V. Peculiarities of phase transitions in homopolymers and block copolymers containing gold and semiconductor quantum dots. 8th International IUPAC Symposium “Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures” (MAM-17). 5-9 июня 2017, Сочи, Россия. Сборник тезисов, с. 120.

7. Bekanova M.Z., Shandryuk G.A., Talroze R.V., Chernikova E.V. Nanocomposites based on poly(methyl methacrylate) and quantum dots CdSe, synthesis and properties. 12th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists. 13-16 ноября 2017, Санкт-Петербург, Россия. Сборник тезисов, с.53.

8. Неумолотов Н.К., Беканова М.З. Модификация концевой тиокарбонильной группы полиметилметакрилата, полученного полимеризацией с обратимой передачей цепи. XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», Москва, Россия. 9-13 апреля 2018. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018. ISBN 978-5-317-05800-5.

9. Ябланович А.Д., Беканова М.З., Неумолотов Н.К. Синтез квантовых точек на основе селенида кадмия и изучение их взаимодействия с функционализированным аморфным полиметилметакрилатом. XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», Москва, Россия. 9-13 апреля 2018. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018. ISBN 978-5-317-05800-5.

10. Беканова М.З., Ябланович А.Д. Исследование взаимодействия ПММА с концевыми тиольными и карбоксильными группами с квантовыми точками CdSe методом динамического светорассеяния. XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», Москва, Россия. 9-13 апреля 2018. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018. ISBN 978-5-317-05800-5.

11. Ябланович А.Д., Беканова М.З. Нанокомпозиты на основе кватовых точек селенида кадмия и функционализированного полиметилметакрилата. VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи, «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»; Суздаль, Россия. 1-5 октября 2018. Сборник материалов – М: ИМЕТ РАН, 2018. ISBN 978-5-4465-1969-9. с. 442 – 443.

12. Neumolotov N.K., Bekanova M.Z. End group modification of RAFT-based poly(methyl methacrylate) via thermolysis and radical-induced reduction. 14th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”. 12-14 ноября 2018, Санкт-Петербург, Россия. Сборник тезисов, с. 33.
13. Bekanova M.Z., Yablanovich A.D., Neumolotov N.K. Investigation of the complexation of RAFT-based poly(methyl methacrylate) with terminal functional groups and CdSe quantum dots by dynamic light scattering. 14th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”. 12-14 ноября 2018, Санкт-Петербург, Россия. Сборник тезисов, с. 38.
14. Беканова М.З., Ябланович А.Д., Литманович Е.А., Шандрюк Г.А., Черникова Е.В., Тальрозе Р.В. Новый метод получения нанокompозитов на основе квантовых точек селенида кадмия и функционализированного полиметилметакрилата. 4-й Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». 27-30 ноября 2018, Москва, Россия. Сборник тезисов, т. 1, с. 77-82.
15. Ябланович А.Д., Беканова М.З. Получение нанокompозитов на основе квантовых точек различной природы и моно- и телехеликов полиметилметакрилата. XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», Москва, Россия. 8-12 апреля 2019. Материалы конференции, секция «Химия», с. 238.
16. Неумолотов Н.К., Беканова М.З., Ябланович А.Д., Плуталова А.В., Черникова Е.В., Кудрявцев Я.В. Влияние дитиобензоатной и тритиокарбонатной концевых групп в полимере на термическую стабильность полиметилметакрилата. VI Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934 – 2000), Пермь, Россия. 21-23 мая 2019. Сборник тезисов, т. 38, с. 52.
17. Беканова М.З., Ябланович А.Д., Литманович Е.А., Шандрюк Г.А., Черникова Е.В., Тальрозе Р.В. Моно- и телехелики полиметилметакрилата и их нанокompозиты с квантовыми точками CdSe. XV Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». 3-7 июля 2019, п.Эльбрус, Россия. Материалы конференции, с. 81–85.
18. Черникова Е.В., Беканова М.З., Неумолотов Н.К., Ябланович А.Д., Плуталова А.В., Кудрявцев Я.В. Влияние природы концевой дитиокарбонильной группы на кинетику термолиза полиметилметакрилата. VII Всероссийская научная конференция и IV Всероссийская школа молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их переработки». 16-20 сентября 2019, г. Иваново. Сборник трудов конференции. с. 146.
19. Беканова М.З., Неумолотов Н.К., Ябланович А.Д., Черникова Е.В., Кудрявцев Я.В. Кинетика термолиза дитиокарбонильной группы полиметилметакрилата. Юбилейная научная конференция ИНХС РАН, 1-7 марта 2019, г. Москва. Сборник тезисов, с. 86.