



Кафедра высокомолекулярных соединений
химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова

и

Кафедра физики полимеров и кристаллов
физического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова

при поддержке Российского Научного Фонда*



Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров»

11-13 ноября 2021

Сборник тезисов

Москва

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Ярославов Александр Анатольевич МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Противоэрозионные свойства интерполиэлектролитных комплексов
Потемкин Игорь Иванович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический Факультет Полимерные микрогели в смесях несовместимых жидкостей
Зезин Алексей Александрович Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук Радиационно-индуцированное формирование наночастиц в пленках, покрытиях и дисперсиях интерполимерных и интерполиэлектролитных комплексов
Черникова Елена Вячеславовна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Молекулярное конструирование полимеров в условиях радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи
Крамаренко Елена Юльевна МГУ имени М.В.Ломоносова, физический факультет Управление конформационным поведением микрогелей в растворах ПАВ
Ефимова Анна Александровна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Стимул-чувствительные биodeградируемые системы на основе полимеров и липосом для биомедицинского применения
Филиппова Ольга Евгеньевна МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический Факультет Двойные сетки с перестраиваемой структурой
Гаврилов Алексей Андреевич МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический Факультет Компьютерное моделирование для изучения полиэлектролитов: новые подходы и примеры их применения
Галлямов Марат Олегович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический Факультет Модификация и деструкция полиолефинов в сверхкритическом диоксиде углерода
Бобровский Алексей Юрьевич МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Фотоуправляемые ЖК композиты на основе пористых органических и неорганических матриц
Полежаев Александр Владимирович Московский Государственный Технический Университет им. Баумана Беспримесное самовосстановление на основе динамических ковалентных взаимодействий
Трофимчук Елена Сергеевна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Экологические аспекты использования крейзинга для получения функциональных полимерных материалов

ПРОТИВОЭРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.А. Ярославов, И.Г. Панова

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова*

Для стабилизации почв и грунтов от ветровой и водной эрозии предложено использовать водные растворы интерполиэлектродитных комплексов (ИПЭК) – продуктов взаимодействия катионных и анионных полимеров. При нанесении раствора ИПЭК на почву на поверхности образуется защитный слой (корка), состоящий из поликомплекса и частиц почвы. Высокая стабильность корки обусловлена блочной структурой ИПЭК с гидрофильными блоками свободных звеньев полимеров и гидрофобными блоками с взаимно нейтрализованными анионными/катионными звеньями. Такое строение ИПЭК обеспечивает его оптимальную адсорбцию на поверхности почвы и связыванию частиц почвы с более крупными агрегатами. Обработка раствором ИПЭК сохраняет пористую структуру почвы, что способствует прорастанию семян и развитию растений. Будучи эффективным сорбентом тяжелых металлов, ИПЭК обеспечивает прорастание семян в присутствии токсичных ионов металлов.

ИПЭК могут быть использованы для иммобилизации подвижных песков, консервации горных отвалов, обработки откосов дорог и т. д.

Благодарность

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 19-29-05036).

ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОГЕЛИ В СМЕСЯХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Потемкин И.И., Анахов М.В., Гумеров Р.А.

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

e-mail: igor@polly.phys.msu.ru

Известно, что полимерные микрогели могут служить мягкой, проницаемой и чувствительной к внешним воздействиям альтернативой твердым коллоидным частицам для стабилизации водно-масляных эмульсий. Физической причиной адсорбции микрогелей на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей является экранирование неблагоприятных контактов «масло-вода» адсорбированными субцепями [1-3]. Иными словами, при адсорбции происходит уменьшение поверхностного натяжения между жидкостями [4]. Такое явление происходит, если объемные доли двух жидкостей сопоставимы друг с другом, а концентрация микрогелей не слишком велика. Возникает естественный вопрос: что происходит с системой в противоположном случае сильно асимметричной смеси (одна из жидкостей (например, масло) имеет очень маленькую долю) или высокой концентрации микрогелей (общий объем микрогелей превышает объем минорной компоненты смеси двух жидкостей)? В данной работе мы показали, что микрогели поглощают масло, концентрация которого внутри микрогелей может быть на порядки величины больше, чем снаружи, что приводит к дополнительному набуханию микрогеля (по сравнению с набуханием в воде) [5]. Таким образом, микрогели могут служить поглотителями и концентраторами жидкостей, растворенных в воде. Такой парадоксальный на первый взгляд эффект имеет достаточно простое физическое объяснение, которое представлено в работе. Микрогели с поглощенным маслом устойчивы к агрегации при очень небольшой концентрации масла в смеси. Увеличение концентрации масла может привести к агрегации микрогелей в димеры, тримеры и т. д. [5]. Дальнейшее увеличение концентрации масла приводит к увеличению размера масляных капель и количества микрогелей на периферии капли, т.е. образуется эмульсия.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект No. 21-73-30013.

Ссылки

- [1] Gumerov RA, Rumyantsev AM, Rudov AA, Pich A, Richtering W, Moeller M, Potemkin II, *ACS Macro Lett.*, **2016**, V.5, P.612.
- [2] Rumyantsev AM, Gumerov RA, Potemkin II, *Soft Matter*, **2016**, V.12, P.6799.
- [3] Scotti A, Bochenek S, Brugnoli M, Fernandez-Rodriguez MA, Schulte MF, Houston JE, Gelissen A, Potemkin II, Isa L, Richtering W, *Nature Commun.*, **2019**, V.10, P.1418.
- [4] Mourran A, Wu Y, Gumerov RA, Rudov AA, Potemkin II, Pich A, Möller M, *Langmuir*, **2016**, V.32, P.723.
- [5] Anakhov MV, Gumerov RA, Richtering W, Pich A, Potemkin II, *ACS Macro Lett.*, **2020**, V.9, P.736.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ДИСПЕРСИЯХ, ПОКРЫТИЯХ И ПЛЕНКАХ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ И ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Зезин А.А.

*Институт синтетических полимерных материалов РАН,
МГУ имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
aaezin@yandex.ru*

Металлополимерные наноконпозиты обладают уникальными электрофизическими свойствами и высокой каталитической активностью. Способность функциональных групп полиэлектролитов и водорастворимых полимеров связывать ионы металлов открывает широкие возможности для их использования в качестве прекурсоров для синтеза наноконпозитов. Интерполимерные и интерполиэлектролитные комплексы могут быть получены в растворимой и нерастворимой форме и служить универсальной основой для разработки функциональных материалов различного типа. Радиационно-химический метод является универсальным способом получения металлических наночастиц с контролируемыми размерами за счет варьирования термодинамических и кинетических условий восстановления ионов металлов.

Наночастицы меди, никеля, серебра и золота с настраиваемыми размерами были получены в облученных растворах, дисперсиях, покрытиях и пленках макромолекулярных комплексов полиакриловая кислота (ПАК)-полиэтиленимин, ПАК-поливинилимидазол, ПАК-поливинилтриазол, ПАК-полиаллиламин с ионами металлов [1-4]. Протонирование и диссоциация функциональных групп влияют на условия связывания металлов полимерными группами и их взаимодействие с поверхностью наночастиц. Облучение растворов интерполимерных и интерполиэлектролитных комплексов при различных значениях pH позволило получить частицы среднего размера от 1 до 20 нм с каталитической и антибактериальной активностью. Процессы самоорганизации макромолекул ПАК и полиаллиламина с наночастицами меди приводят к образованию вторичных макромолекулярных структур, которые могут быть использованы как наногетерогенные шаблоны для получения металлических наноструктур с пространственным порядком [4]. В дисперсиях, пленках и покрытиях макромолекулярных комплексов соотношение полианион-поликатион и параметры облучения влияют на формирование наноструктур. Были получены материалы с регулярным пространственным распределением наночастиц по толщине пленки (включая локализацию в приповерхностных слоях). Селективная локализация в приповерхностных слоях актуальна для разработки биосенсоров, катализаторов, эффективных компонентов систем очистки воды, а также композиций с антибактериальными и фунгицидными свойствами.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект 075-15-2020-775).

Ссылки

- [1] Zezin AB, Rogacheva VB, Feldman VI, Afanasiev P, Zezin AA, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2010**, V.158, P.84.
- [2] Bakar A, Güven O, Zezin AA, Feldman VI, *Radiation Physics and Chemistry*, **2014**, V.94, P.62.
- [3] Zezin AA, Klimov DI, Zezina EA, Mkrtchyan KV, Feldman VI, *Radiation Physics and Chemistry*, **2020**, V.169, 108076.
- [4] Dağış DE, Danelyan GV, Ghaffarlou M, Zezina EA, Güven O, Feldman VI, Zezin AA, *Colloid and Polymer Science*, **2020**, V.298, P.193.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

Черникова Е.В.

*МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра ВМС
chernikova_elena@mail.ru*

Макромолекулярный дизайн, предназначенный для создания функциональных полимеров с заданными характеристиками, является одним из приоритетных направлений современной полимерной химии. Исследования последних десятилетий, активно ведущиеся во всем мире, показали, что многие задачи макромолекулярного дизайна могут быть решены с помощью новых типов радикальных процессов, объединенных общим названием радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи. Среди известных на сегодняшний день типов подобных процессов наиболее перспективным вариантом является радикальная полимеризация в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ), протекающая по механизму присоединения–фрагментации.

В настоящей работе обобщены результаты исследования теоретических аспектов полимеризации с обратимой передачей цепи и возможностей ее практического использования для конструирования макромолекул заданной архитектуры. Разработано научное направление «Дизайн и синтез макромолекул заданной структуры и строения в условиях радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи», которое имеет принципиально важное значение для получения новых функциональных полимерных материалов с управляемыми свойствами.

Впервые систематически изучены закономерности радикальной гомо- и сополимеризации широкого ряда виниловых мономеров в присутствии агентов обратимой передачи цепи и установлена взаимосвязь между кинетикой полимеризации и реакционной способностью радикальных интермедиатов – специфических частиц данного процесса. Разработана методология определения констант скоростей элементарных стадий этого процесса, что позволяет предсказывать кинетическое поведение мономеров в полимеризации. Установлены особенности механизма полимеризации виниловых мономеров под действием ОПЦ-агентов наиболее важных классов – дитиобензоатов и симметричных тритиокарбонатов.

Разработана и сформулирована концепция, направленная на получение ряда сложных по строению и составу регулярных, чередующихся, градиентных и блок-сополимеров разного состава и строения. Разработаны подходы к синтезу амфифильных триблок-сополимеров, самопроизвольно ассоциирующих в частицы со структурой ядро–оболочка в условиях дисперсионной, миниэмульсионной и безэмульгаторной эмульсионной полимеризации. Показана принципиальная возможность управления относительной реакционной способностью мономеров разной полярности в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи не только в растворителях разной полярности, но и под действием полимерных агентов обратимой передачи цепи разной полярности. Это позволяет получать широкий спектр амфифильных сополимеров с различным содержанием гидрофобных и ионогенных звеньев, собранных в макромолекуле в разных сочетаниях. Разработаны способы получения моно- и телехеликов на основе полимеров, синтезированных в условиях ОПЦ-процесса, и показана возможность их использования для получения нанокомпозитов на основе наночастиц, стабилизированных макромолекулами с заданными концевыми группами.

Теоретические разработки, развитые в работе, имеют важное практическое значение для создания «умных» полимеров заданной молекулярной структуры с управляемыми свойствами.

УПРАВЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫМ ПОВЕДЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПАВ

Крамаренко Е.Ю., Гордиевская Ю.Д

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
kram@polly.phys.msu.ru

Полимерные гели являются высокочувствительными материалами, свойствами которых можно контролируемо управлять посредством внешних стимулов. В докладе основное внимание будет уделено особенностям взаимодействия полиэлектролитных гелей с ионогенным поверхностно-активным веществом (ПАВ), которые открывают широкие возможности управления конформационным состоянием гелей, а также приведен обзор теоретических подходов [1-6], позволивших выявить основные физические факторы, лежащие в основе наблюдаемых явлений. Было показано, что отрицательно заряженный микрогель сорбирует катионные молекулы поверхностно-активного вещества, что приводит к значительному росту мицеллярной фазы внутри геля, его нейтрализации и коллапсу [2-5]. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ амфифильные молекулы создают дополнительное осмотическое давление, способствующее набуханию геля, также осуществляется его перезарядка [4,5]. Обнаружено, что более гидрофобные молекулы ПАВ эффективнее сорбируются гелем, поэтому его коллапс и набухание, нейтрализация и перезарядка осуществляются при меньших концентрациях ПАВ. В случае большой ионной силы раствора доминирующими являются гидрофобные взаимодействия между хвостами молекул ПАВ и гидрофобными сегментами геля [5,6]. Если в отсутствии ПАВ гель находится в сколлапсированном состоянии, то добавление амфифильных молекул может привести к эффективному улучшению растворимости гидрофобных субцепей и набуханию геля. Комплексообразование гелей с ПАВ приводит к существенному сдвигу температуры перехода геля в сколлапсированное состояние, а введение в состав ПАВ светочувствительных групп дает возможность управления конформационным поведением гелей с помощью света.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-15-2021-622).

Ссылки

- [1] Khokhlov AR, Kramarenko EYu, Makhaeva EE, Starodubtzev SG. *Makromol. Chem. Theory Simul.*, **1992**, V.1, P.105-118.
- [2] Rumyantsev AM, Santer S, Kramarenko EYu. *Macromolecules*. **2014**, V. 47(15), P. 5388-5399.
- [3] Schimka S, Lomadze N, Rabe M, Kopyshv A, Lehmann M, von Klitzing R, Rumyantsev AM, Kramarenko EYu, Santer S. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**. V. 19(1), P. 108-117.
- [4] Schimka S, Gordievskaya YuD, Lomadze N, Lehmann M, von Klitzing R, Rumyantsev AM, Kramarenko EYu, Santer S. *The Journal of chemical physics*, **2017**, V. 147(3), P. 031101.
- [5] Jelken J, Jung SH, Lomadze N, Gordievskaya YuD, Kramarenko EYu, Pich A, Santer S. *Advanced Functional Materials*, **2021**, doi.org/10.1002/adfm.202107946
- [6] Gordievskaya YuD, Rumyantsev AM, Kramarenko EYu. *The Journal of chemical physics*, **2016**, V. 144 (18), P. 184902.

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ЛИПОСОМ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Ефимова А.А., Попов А.С.

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет
ephimova@genebee.msu.su*

Повышение эффективности доставки биоактивных веществ (БАВ) к целевым клеткам и органам является ключевой задачей фармакологии. Для решения этой задачи БАВ иммобилизуют на поверхности или в объеме нано- или микро-размерных биосовместимых контейнеров, в качестве которых часто используют бислойные липидные везикулы (липосомы). Использование липосом, содержащих рН-чувствительный липид-переключатель, позволяет высвободить инкапсулированное лекарство после попадания контейнера в области с пониженным значением рН, например, в опухоли, места воспалений или внутриклеточное пространство. Для придания липосомам рН-чувствительности разработаны различные подходы, однако, несмотря на довольно широкий выбор стимул-чувствительных контейнеров, получение липосом, способных быстро высвобождать большую часть инкапсулированного вещества за короткое время, остается актуальной задачей. Мы используем новый способ получения рН-чувствительных липосом посредством включения в мембрану специфического амфифильного переключателя- производного литохолевой кислоты, способного менять свою ориентацию в липосомальной мембране в зависимости от кислотности/основности внешнего раствора, что вызывает разупорядочение бислоя и быстрое высвобождение инкапсулированного препарата.

Для увеличения терапевтического эффекта и повышения эффективности доставки липосомы концентрируют на поверхности биodeградируемого полимерного носителя. Биodeградируемые компоненты (липосомы и носитель) обеспечивают выведение контейнеров из организма после выполнения транспортной функции. При этом состав липидной мембраны оказывает ключевое влияние на свойства формируемых комплексных конструкций. Следует учитывать геометрию формирующей мембрану липидов, фазовое состояние липидного бислоя, концентрацию заряженных липидов. Липосомы, рекомендованные в качестве носителей лекарств, содержат в своем составе холестерин, повышающий стабильность липосом в биологическом окружении. Информация о влиянии состава липосом на строение и свойства мультилипосомальных контейнеров является ключевой, так как определяет возможное биомедицинское применение мультилипосомальных конъюгатов и может быть использована для управления их свойствами

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-03-00314).

ДВОЙНЫЕ СЕТКИ С ПЕРЕСТРАИВАЕМОЙ СТРУКТУРОЙ

Филиппова О.Е.,¹ Шибаетв А.В.,¹ Илиопулос И.²

¹ *Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

² *PIMM, Institute of Technology Arts et Métiers, CNRS, CNAM, 75013 Paris, France*
e-mail: phil@polly.phys.msu.ru

Создан новый тип двойных сетчатых структур на основе супрамолекулярной и полимерной сеток. Супрамолекулярная сетка образована переплетенными червеобразными мицеллами поверхностно-активного вещества микронной длины [1,2]. Полимерная сетка получена сшиванием макромолекул динамическими ковалентными связями. Показано, что формирование двойной сетчатой структуры приводит к значительному увеличению вязкости и модуля упругости на плато по сравнению с исходными компонентами, взятыми по отдельности. Наблюдаемый синергетический эффект объяснен микрофазным расслоением, возникающим в результате сегрегации полимерного и мицеллярного компонентов, что приводит к локальному концентрированию каждого из них. Наличие микрофазного расслоения было подтверждено данными малоуглового рассеяния нейтронов и криогенной просвечивающей электронной микроскопии. Полученные сетки, сочетающие способность к легкой трансформации (благодаря лабильности сшивок в одной сетке и супрамолекулярной структуре другой сетки) и механическую прочность за счет полимерного компонента, перспективны для использования в нефтедобывающей промышленности в качестве одного из основных компонентов жидкости для гидроразрыва пласта.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и НЦНИ в рамках научного проекта № 19-53-15012 НЦНИ_a.

Ссылки

[1] Shibaev AV, Abrashitova KA, Kuklin AI, Orekhov AS, Vasiliev AL, Iliopoulos I, Philippova OE. *Macromolecules*, **2017**, V.50, P.339-348.

[2] Shibaev AV, Makarov AV, Kuklin AI, Iliopoulos I, Philippova OE. *Macromolecules*, **2018**, V.51, P.213-221.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ПРИМЕРЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Гаврилов А.А.¹, Крамаренко Е.Ю.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы*
E-mail: gavrilov@polly.phys.msu.ru

Полиэлектролиты вызывают большой научный интерес на протяжении десятилетий. Являясь в основном водорастворимыми, они находят многочисленные применения в различных областях, в частности, в медицине, пищевой, косметической, сельскохозяйственной отраслях. Кроме того, биологические макромолекулы, такие как ДНК, РНК и белки, несут заряды, и их функционирование невозможно понять без учета вклада электростатики. Несмотря на обширные исследования, свойства полиэлектролитных систем поняты еще не так хорошо, как свойства их нейтральных аналогов: многие фундаментальные аспекты их поведения все еще остаются неясными. Во многом это связано с наличием дальнедействующих электростатических взаимодействий, вводящих в систему новые масштабы длины и конкурирующих с близкодействующими объемными взаимодействиями. С одной стороны, это обстоятельство открывает новые способы проектирования систем, реагирующих на стимулы, с другой стороны, оно вызывает сложности в понимании основополагающей физики и в разработке последовательного теоретического описания.

В связи с этим компьютерное моделирование становится мощным инструментом для изучения поведения полиэлектролитов на микроскопическом уровне, для объединения теоретических моделей и экспериментальных данных, а также для прогнозирования новых явлений. В данном докладе будет сделан обзор современных огрубленных методов моделирования полиэлектролитных систем, а также показаны примеры применения таких подходов для исследования процессов перехода клубок-глобула, являющихся очень важными с биологической точки зрения (био-полиэлектролиты, такие как РНК или ДНК, плотно упакованы в клетках и вирусах, и роль электростатических взаимодействий в такой упаковке, по всей видимости, велика), и микрофазного расслоения в различных ион-содержащих системах. Кроме того, будет затронут вопрос моделирования систем с неоднородной диэлектрической проницаемостью. Исследование такого случая особенно важно для биополимеров, которые часто находятся в полярном растворителе – воде.

Благодарность

Авторы выражают благодарность РФ (проект 18-73-00128) и РФФИ (проекты 20-33-70164 и 18-53-45020) за финансовую поддержку исследований.

МОДИФИКАЦИЯ И ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Эльманович И.В., Стаханов А.И., Зефирова В.В., Кравченко Е.И., Галлямов М.О.

ИНЭОС РАН и физический факультет МГУ

e-mail: glm@spm.phys.msu.ru

Доклад посвящен использованию среды сверхкритического диоксида углерода для модификации полимеров с прицелом на термоокислительную деструкцию. Обсуждаются преимущества и особенности сверхкритического флюида при использовании его как реакционной среды. Упомянуты карбонилы металлов, как хорошо растворимые в сверхкритическом диоксиде углерода прекурсоры. Относительно применения данных прекурсоров, рассматриваются возможности безподложечного синтеза дисперсных частиц оксидов металлов, а также получения полимер-неорганических композитов с дисперсными включениями данной природы. Оба типа материалов перспективны для практических задач электрохимии.

Касательно термоокислительной деструкции полиолефинов, оказывается, что, по сравнению с традиционным пиролизом, можно существенно снизить температуру протекания процесса за счет использования сверхкритического флюида, способствующего как набуханию исходных полимеров, так и растворению и удалению продуктов их деструкции [1]. Количества добавляемого в реактор высокого давления кислорода как окислителя влияют на протекание процесса и выход продуктов, в целом, также как и присутствие/отсутствие дисперсного оксида марганца, выступающего в роли катализатора. Интересно, что получать данный катализатор можно в том же реакторе в среде сверхкритического диоксида углерода с использованием карбонильных прекурсоров непосредственно перед последующими экспериментами по деструкции [2]. Типичными детектируемыми продуктами деструкции полиолефинов являются кислоты (муравьиная, уксусная, ...), а также ацетон. Обсуждается возможность повышения селективности выхода продуктов.

Бифазные смеси под давлением, содержащие диоксид углерода и насыщаемый им водный раствор пероксида водорода, также могут быть весьма перспективны. Действительно, в условиях высоких давлений формируется окислительно активная пероксиугольная кислота, способствующая интенсификации деструкционных процессов для макромолекул.

Обсуждаются возможности применения развитых подходов к разложению иных полимерных материалов, смесей полимеров и композитов. Затрагиваются перспективы решения проблемы утилизации пластиковых отходов. Уделено внимание возможному синергизму за счет влияния продуктов деструкции одних полимеров на интенсификацию процесса разложения других полимерных компонентов смесей.

Благодарность

Часть работы, касающаяся проблем деструкции полиолефинов, выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794), рук. – А.Р. Хохлов. Часть работы, касающаяся проблем создания дисперсных частиц и модификации полимеров, выполняется за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00143, <https://rscf.ru/project/21-13-00143/>, «Коллоидные и дисперсные системы в сверхкритическом диоксиде углерода», рук. – М.О. Галлямов.

Ссылки

[1] Elmanovich IV, Stakhanov AI, Zefirov VV, Pavlov AA, Lokshin BV, Gallyamov MO, J. *Supercritical Fluids*, **2020**, V. 158, P. 104744.

[2] Zefirov VV, Elmanovich IV, Pastukhov AV, Kharitonova EP, Korlyukov AA, Gallyamov MO, J. *Sol-Gel Sci. Technol.*, **2019**, V. 92(1), P. 116.

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ЖК КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ

А.Ю. Бобровский, В.П. Шибачев

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

bbrvsky@yahoo.com

Дизайн жидкокристаллических (ЖК) композитов - одна из актуальных тем современного материаловедения. Интерес к этой области связан с широким спектром возможных применений таких «умных» материалов, обусловленный сочетанием уникальных оптических свойств ЖК-систем с особенностями оптических и механических свойств различных матриц. В докладе будут представлены результаты по созданию и исследованию гибридных композитов на основе пористых полимерных и неорганических матриц: пористые полиолефины (полиэтилен или полипропилен), одномерные фотонные кристаллы на основе пористого кремния. Заполнение этих матриц фотохромными низкомолекулярными ЖК смесями или ЖК сополимерами позволил получить композиты с фотоуправляемыми оптическими свойствами.

В первом типе композитов сильно-анизотропная пористая структура полиолефиновых пленок обеспечивает одноосную ориентацию нематической фазы внутри пор. Облучение УФ и видимым светом делает возможным фотоуправление дихроизмом, двулучепреломлением и поляризованной флуоресценцией полученных композитов.

Второй тип композитов представляет собой светочувствительные одномерные фотонные кристаллы на основе пористого кремния, полученного электрохимическим травлением, наполненного низкомолекулярными фотохромными ЖК смесями (рис. 1) или сополимерами. Облучение этих композитов неполяризованным или поляризованным светом вызывает обратимый сдвиг спектрального положения фотонной зоны или изменение формы её спектра.

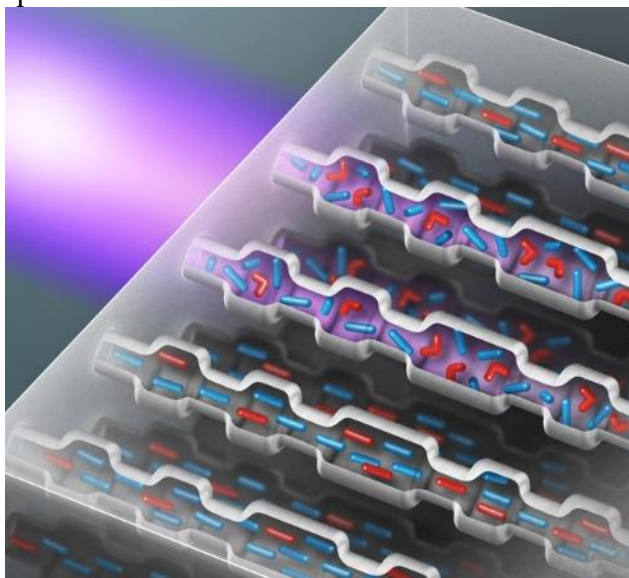


Рис. 1. Схема изотермического фазового перехода под действием УФ-излучения из нематического в изотропное состояние фотохромной ЖК-смеси в порах фотонного кристалла на основе кремния.

Полученные и исследованные в данной работе ЖК-гибридные композиты на основе органических и неорганических пористых матриц можно рассматривать как перспективные материалы для применения в фотонике и оптоэлектронике.

Благодарности: Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (19-03-00337, 19-53-26007) и Российским научным фондом (19-13-00029).

БЕСПРИМЕСНОЕ САМОВОССТАНОВЛЕНИЕ НА ОСНОВЕ ДИНАМИЧЕСКИХ КОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Полежаев А.В.^{1,2}

¹ Лаборатория гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова 28, 119991, Россия

² Лаборатория функциональных композиционных материалов, МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, 2-ая Бауманская ул. 5/1, 105005, Россия

e-mail: avp@emtc.ru

Создание самовосстанавливающихся материалов, способных восстанавливать поврежденную структуру под действием внешних стимулов подобно регенерирующим живым тканям, является одним из самых динамично развивающихся направлений в области конструкционных и функциональных композитов. В последние годы область разделилась на два конкурирующих (и взаимодополняющих) направления: примесное самовосстановление, основанное на специальных добавках к традиционным материалам, придающих им способность к залечиванию, и беспримесное самовосстановление, где залечивание дефектов обеспечивается за счет обратимых взаимодействий между компонентами системы¹ (Рис. 1.). Беспримесное самовосстановление требует разработки новых синтетических подходов и дизайна мономеров способных к обратимым взаимодействиям. Среди используемых обратимых взаимодействий в самовосстанавливающихся материалах нашли применение донорно-акцепторные взаимодействия, включая координационные и водородные связи, обратимые ковалентные взаимодействия и электростатические.

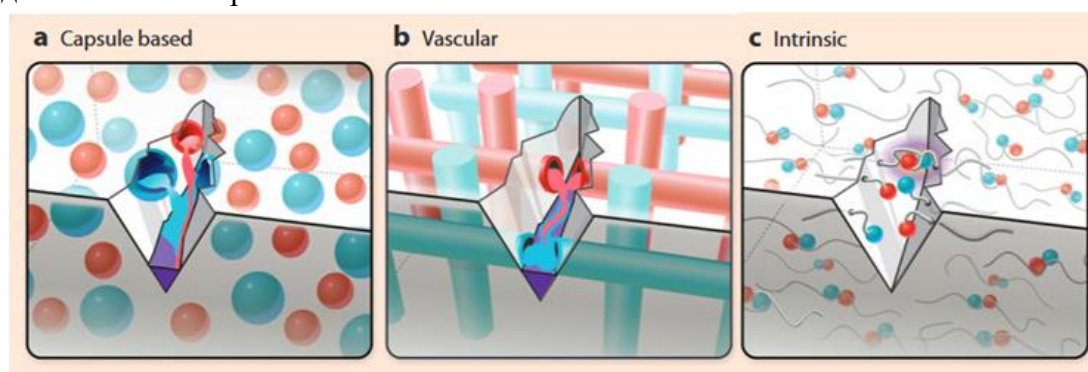


Рис. 1. Примесное и беспримесное самовосстановление¹.

Наибольший интерес для создания конструкционных материалов с нашей точки зрения представляют собой механизмы беспримесного самовосстановления на основе ковалентных взаимодействий, по причине прочности образуемых связей и их термической стойкости. Мы расскажем об основных синтетических подходах к беспримесному самовосстановлению, используемых реакциях, способах оценки эффективности самовосстановления, а также о наших последних достижениях в области создания самовосстанавливающихся конструкционных материалов.

[1] Blaiszik B.J., et al., *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**. V. 40, P. 179–211

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРЕЙЗИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Трофимчук Е.С.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
elena_trofimchuk@mail.ru*

Крейзинг является одним из фундаментальных механизмов пластической деформации аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров, реализующийся в процессе одноосного растяжения. В результате этого полимеры самодиспергируются с образованием системы ориентированных и разобщенных наноразмерных фибрилл и приобретают пористую структуру с размером пор 5-30 нм, которые могут быть заполнены различными функциональными веществами. Важно отметить, что протекание деформации по механизму крейзинга существенно облегчается в присутствии физически-активных сред (ФАС), которые способствуют снижению поверхностной энергии полимера, уменьшению предела текучести и напряжения стационарного развития деформации. В качестве ФАС обычно применяют жидкие среды (углеводороды, алифатические спирты, амины), которые, как правило, являются токсичными и пожароопасными веществами, что приводит к ограничениям использования крейзинга для получения пористых и нанокomпозиционных материалов.

Ключевым моментом решения этой проблемы может стать эффективное использование «зелёных» технологий на стадии выбора ФАС из экологически чистых веществ [1] (сверхкритический CO₂, воздух, водно-этанольные растворы), полимерных матриц из биоразлагаемых полимеров [2] (полилактид, поли-ε-капролактон, поли-п-диоксанон) или использования многофункциональных сред [3], одновременно облегчающих порообразование и являющихся прекурсорами синтезируемых наполнителей.

Предложенные подходы позволяют получать морфологически разные пористые полимерные матрицы и на их основе функциональные нанокomпозиты с широко варьируемой дисперсностью и характером распределения наполнителя: от дискретных наночастиц до непрерывной фазы, распределённых однородно по всему объёму полимерной матрицы или в виде слоёвых структур. Важно отметить роль полимерной матрицы как организующей и структурирующей среды для формирующейся фазы наполнителя.

В зависимости от химической природы второго компонента и характера его распределения полученные нанокomпозиты могут проявлять электронную или протонную проводимость, магнитные, сенсорные или биоактивные свойства. Использование крейзинга для получения функциональных материалов отличается гибкостью и практически неограниченным кругом вводимых добавок, что позволяет решить целый комплекс важных фундаментальных и практических задач, связанных с термодинамической несовместимостью компонентов и возможностью их взаимного диспергирования до наноразмерного уровня.

Ссылки

- [1] Dudnik AO, Trofimchuk ES, Efimov AV, Nikonorova NI, Rukhlya EG, Nikitin LN, Yaminsky IV, Volynskii AL, *Macromolecules*, **2018**, V.51, P. 1129-1140.
- [2] Trofimchuk ES, Efimov AV, Grokhovskaya TE, Nikonorova NI, Moskvina MA, Sedush NG, Dorovatovskii PV, Ivanova OA, Rukhlya EG, Volynskii AL, Chvalun SN, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, V. 9, P. 34325-34336.
- [3] Trofimchuk ES, Nesterova EA, Meshkov IB, Nikonorova NI, Muzafarov AM, Bakeev NPh, *Macromolecules*, **2007**, V. 40, P. 9111-9115.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Смирнова Мария Евгеньевна МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Полисахаридные гидрогели, способные к изменению формы и самозаживлению под действием магнитного поля
Антонова Юлия Анатольевна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Изучение распада магнитных микрогелей на основе солей альгиновой кислоты под действием фермента альгинат-лиазы
Дец Елизавета Александровна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Стабилизация биосовместимого симметричного бис(тирозин)оксалата в полимерных нанореакторах
Шарифуллин Тимур Зиннурович МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Новый подход к формированию микрогель-ферментных пленок и их применение для создания биосенсорных систем
Стаценко Татьяна Геннадьевна МГТУ им. Баумана Оптически активные нанокolloидные чернила для 3D-печати
Авдеев Николай Дмитриевич Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук Эластичные дисперсные наполнители, получаемые методом высокотемпературного сдвигового измельчения: состав, структура, свойства.
Захарова Дарья Всеволодовна ИНЭОС РАН Полимерные материалы на основе тандемной реакции Дильса-Альдера
Козлов Сергей Викторович МФТИ Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики Синтез новых поверхностно-активных веществ
Локьяева Залина Артуровна Московский государственный технический университет им Н. Э. Баумана Новые удлинители цепей для самовосстанавливающихся полимеров

Каскевич Ксения Игоревна <i>Институт высокомолекулярных соединений РАН, лаборатория №14 Полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред</i> Новые амфифильные полимерные щетки с полифлуореновой основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты как перспективные объекты для наномедицины
Зоирова Зухра Одиловна <i>МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет</i> Магнитные композиты на основе гиалуроновой кислоты и наночастиц маггемита, наполненные доксорубицином
Зубанова Екатерина Михайловна <i>МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет</i> Переход клубок-глобула в растворах термочувствительных полимеров: применение метода спинового зонда
Кравченко Виталий Сергеевич <i>МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет</i> Компьютерное моделирование гребнеобразных сополимеров с восприимчивыми боковыми цепями
Беляева Анастасия Александровна <i>МГТУ им.Баумана, МИЦ "Композиты России"</i> Наноструктурированные системы на основе N-изопропилакриламида.
Ефремов Владислав Владимирович <i>МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет</i> Комплексообразование в системе полианионная целлюлоза – микробарит и его влияние на реологические свойства полуразбавленных растворов композиций
Якимов Николай Петрович <i>МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет</i> Изучение взаимодействия симметричных ионенов с флуоресцирующими нанокластерами золота
Поцелеев Владислав Владимирович <i>МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет</i> Материалы на основе полилактида и наночастиц и комплексов золота
Гумеров Рустам Анрикович <i>МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет</i> Водорастворимые древовидные полимеры в растворе и на межфазных границах

Симонова Анастасия Андреевна МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах Нанокapsулы на основе полиэлектролитных мультислэгов, адсорбированных на пористых сферических наночастицах диоксида кремния
Петровский Владислав Сергеевич МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Моделирование формирования ассиметричных микрогелей
Хавпачев Мухамед Аликович МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет Молекулярный йод как регулятор скорости деструкции поли(ε-капролактона)
Анахов Михаил Владимирович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Компьютерное моделирование полых микрогелей в двухкомпонентных растворителях
Кессель Дарья Эдуардовна МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Получение анизотропных магнитных наночастиц для их использования в полимерных композитах
Петров Артем Игоревич МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Высокомодульные волокна из слабозацепленного СВМПЭ: теория и моделирование
Пономарева Полина Федоровна МИЦ "Композиты России" Синтез новых удлинителей цепи для перерабатываемых сшитых полиуретанов
Попова Анастасия Александровна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Кинетика диффузии спиновых зондов в ПММА и ПЛА в среде скСО₂
Соловей Арина Романовна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Создание фотоактивных гибридных органо-неорганических нанокomпозиционных материалов на основе мезоструктурированных полимерных матриц и квантовых точек
Фомин Евгений Олегович МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Влияние композиционного состава и структуры полимерной матрицы на термическую деструкцию полиэтилен-кремнеземных нанокomпозитов

Жолудев Степан Иванович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Компьютерное моделирование набухания, коллапса и ЖК упорядочения микрогелей цилиндрической формы в растворе
Шишханова Камилла Бисолтовна МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Самоорганизация полимероподобных мицелл и нанотрубок в вязкоупругие сетки в водной среде
Лукманова Алина Радиковна МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах Изучение влияния ферментов на распад микрогелей на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированной ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}
Ковалев Даниил Максимович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Самоорганизация гребнеобразных диблок-сополимеров с внешним чувствительным блоком: компьютерное моделирование
Пучнин Кирилл Владимирович НПК Технологический центр OSTE+ полимеры, содержащие меркаптосиланы
Мустакимов Роберт Альбертович Башкирский государственный университет, химический факультет Получение систем контролируемой доставки лекарственных веществ на основе полимерных комплексов сукцинила хитозана, поли-N-винилпирролидона и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида.
Булат Матвей Владимирович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Chitosan-stabilized miniemulsions in a high-pressure biphasic systems
Голубков Сергей Сергеевич ИНЭОС РАН Коллоидное гелеобразования разноимённо заряженных латексов на основе поли(1Н,1Н,5Н-октафторпентил метакрилата), полистирола и поли(этилметакрилата)
Портнов Иван Владимирович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Компьютерное моделирование гелеобразования цепей телехеликов

ПОЛИСАХАРИДНЫЕ ГИДРОГЕЛИ, СПОСОБНЫЕ К ИЗМЕНЕНИЮ ФОРМЫ И САМОЗАЖИВЛЕНИЮ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

**Смирнова М.Е., Кессель Д.Е., Бедин С.А., Разумовская И.В.,
Шибает А.В., Филиппова О.Е.**

МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет
smirnova.me15@physics.msu.ru

Работа посвящена созданию и изучению полисахаридных гидрогелей, обладающих самозаживлением и откликом на внешнее магнитное поле. В литературе ранее рассматривали магнитные гели с добавлением наночастиц оксида железа¹ и феррита кобальта², однако, не было уделено достаточное внимание взаимодействию наночастиц с полимерной сеткой, и, кроме того, полисахаридные гели, способные к самозаживлению под действием внешнего магнитного поля, а не при проложении частей друг к другу, не были описаны.

В настоящей работе подобные гидрогели созданы на основе производных полисахарида гуара, сшитых двумя типами обратимых «физических» сшивок.³ Первым типом таких сшивок являются диспергированные в геле наночастицы феррита кобальта, а в качестве второго «физического» сшивающего агента в магнитных гидрогелях выступают борат-ионы. Исследовано взаимодействие наночастиц с функциональными группами полимера, и на основе реологических данных сделан вывод об образовании связей между наночастицами и гидроксильными группами полимера. Наночастицы выступают в качестве обратимых мультифункциональных сшивок, способных связывать друг с другом несколько полимерных молекул. Наличие связи наночастиц с полимером позволяет управлять формой геля при помощи магнитного поля и заставлять его двигаться как целое в магнитном поле. Магнитореологические измерения демонстрируют обратимое возрастание модуля накоплений гелей с наночастицами феррита кобальта при увеличении магнитной индукции внешнего поля, по всей видимости, из-за ориентации наночастиц в полимерной матрице, их движения и организации в колончатые структуры. Одним из наиболее значимых и интересных для потенциального применения результатов является самозаживление геля под действием внешнего магнитного поля, которое происходит вследствие движения частей геля друг к другу в неоднородном поле и последующего восстановления обоих типов обратимых сшивок в месте контакта притянутых друг к другу частей геля. Благодаря уникальной комбинации физических свойств созданные гидрогели могут быть применены в качестве актюаторов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-10197).

Ссылки

- [1] Zhang Y, Yang B, Zhang X, et al. *Chem Commun.* **2012**, V.48, P. 9305-9307.
- [2] Liu K, Pan X, Chen L, et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, V.6, P. 6395-6403.
- [3] Shibaev AV, Smirnova ME, Kessel DE, Bedin SA, Razumovskaya IV, Philippova OE. *Nanomaterials* **2021**, V.11, P. 1272.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПАДА МАГНИТНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕРМЕНТА АЛЬГИНАТ-ЛИАЗЫ

Антонова Ю.А., Спиридонов В.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
julia_antonova@bk.ru*

В работе было проведено исследование влияния фермента альгинат-лиазы в зависимости от содержания магнитных наночастиц в альгинатных микрогелях. С этой целью были синтезированы образцы микрогелей с различным содержанием магнитной компоненты в полисахаридной (альгинатной) матрице.

Действие фермента на полисахаридную компоненту магнитных микрогелей было продемонстрировано УФ-спектрофотометрически (рис.1). Возможность использования данного метода связана с тем, что альгинат-лиаза расщепляет альгинаты и их производные на олигомерные продукты, содержащие кратные связи. В свою очередь, наличие кратных связей в образующихся продуктах делает возможным определить их поглощение при длине волны $\lambda = 234$ нм [1]. С помощью предложенного метода УФ-спектрофотометрии был изучен процесс ферментативного распада полученных магнитных микрогелей при 37 °C в физиологическом растворе. Получены зависимости оптической плотности исследуемых микрогелей (в присутствии фермента) от времени. Показано, что процесс ферментативного распада микрогелей характеризуется следующими участками: 1) резкого возрастания оптической плотности; 2) выходом её на предел, отвечающим максимальному разрушению микрогелей. Установлено, что при увеличении содержания магнитной компоненты в составе микрогелей время максимального разрушения составляет от 20 до 30 минут.

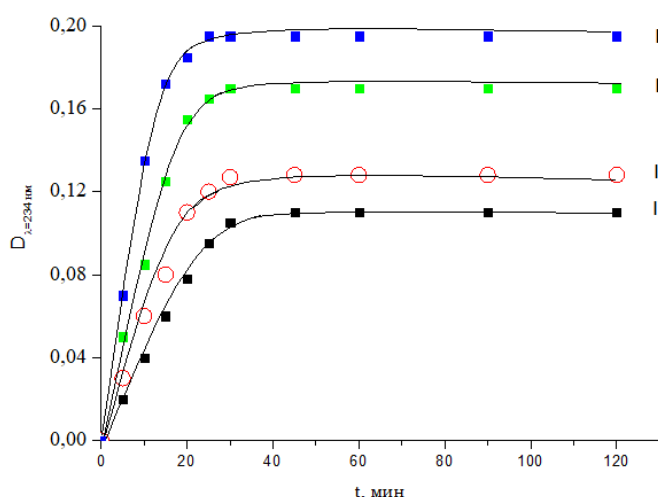


Рис.1. График зависимости оптического поглощения растворами нанокомпозитов I-IV при $\lambda = 234$ нм от времени действия фермента в Tris pH 7, 0,15 M NaCl. Содержание железа в образцах: I – 9,7%; II – 19,6%; III – 26,9%; IV – 35,7%. Концентрация микрогелей 0,1 мг/мл. Концентрация фермента 1 мкг/мл.

Ссылки

[1] Steven M. Swift, Jeffrey W. Hudgens, Ryan D. Heselpoth, Patrick M. Bales, Daniel C. Nelson., *Plos One*, 2014, V.9, №11.

СТАБИЛИЗАЦИЯ БИОСОВМЕСТИМОГО СИММЕТРИЧНОГО БИС(ТИРОЗИН)ОКСАЛАТА В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОРЕАКТОРАХ

Дец Е.А., Якимов Н.П., Мелик-Нубаров Н.С.

МГУ им. М. В. Ломоносова

Лаборатория функциональных полимеров и полимерных материалов.

liza.dets@mail.ru

В современном мире остро стоит проблема диагностики и лечения раковых опухолей. Одним из факторов, отличающих раковые клетки от обычных, является повышенное содержание пероксида водорода. Таким образом, определяя концентрацию H_2O_2 в клетках, можно диагностировать отклонение от нормы в протекании различных биохимических процессов клетки. Наиболее высокоселективной реакцией на пероксид водорода является пероксиоксалатная хемилюминесцентная реакция (ПО-реакция). Свет, излучаемый в ходе данной реакции, может быть использован не только для диагностики опухоли, но и для фотокаталитической генерации синглетного кислорода, благодаря которому происходит апоптоз раковых клеток.

Ключевым компонентом ПО-реакции является ароматический эфир щавелевой кислоты, реагирующий с пероксидом водорода. Для использования системы *in vivo* важно применение малотоксичного оксалата. Поэтому нами был синтезирован биосовместимый ароматический эфир щавелевой кислоты – бис(тирозин)оксалат, который в ходе ПО-реакции превращается в природную аминокислоту L-тирозин.

Ароматические эфиры щавелевой кислоты обладают низкой стабильностью в водном окружении. Чтобы избежать гидролиза оксалата, необходимо поместить систему в гидрофобное ядро коллоидных частиц. Для экспериментального определения эффективности включения системы в коллоидные частицы, мы впервые предложили использовать потенциометрический способ непосредственного измерения скорости гидролиза оксалатов по скорости выделения кислоты, пригодный для использования не только в гомогенном растворе, но и в мутных коллоидных системах. С помощью данного метода мы определили константы скорости гидролиза нерастворимого в воде бис(тирозин)оксалата в водно-органических растворах, а также определили степень его включения в эмульсию диметилфталата (ДМФ), стабилизированного плуроником L64 согласно [1]. Мы обнаружили резкое падение скорости гидролиза оксалата при введении его в состав данных эмульсий.

При проведении ПО-реакции оказалось, что, включение системы в гидрофобное ядро эмульсии ДМФ/L64/вода повышает время эмиссии сигнала хемилюминесценции примерно в 10 раз по сравнению с аналогичной системой в растворе ТГФ/вода. При этом максимальная интенсивность хемилюминесценции уменьшается при переходе от эмульсии к водно-органической среде, а интегральная интенсивность сигнала почти не изменяется.

В дальнейшем планируется заключение бис(тирозин)оксалата в различные полимерные частицы, имеющие гидрофобное ядро и гидрофильную оболочку. На данный момент идет разработка системы для проведения ПО-реакции на основе блок-сополимеров полиэтиленгликоля и оптически активного L-лактида, а также рацемического D, L-лактида.

Ссылки

[1]Romanyuk AV, Grozdova ID, Ezhov AA, Melik-Nubarov NS, *Sci. Rep.*, **2017**, **7**, 3410.

НОВЫЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ МИКРОГЕЛЬ-ФЕРМЕНТНЫХ ПЛЕНОК И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

Шарифуллин Т.З., Шалыбкова А.А., Сиголаева Л.В., Пергушов Д.В.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
timsha.359@mail.ru*

Эффективное связывание ферментов с сенсорной поверхностью является одним из важнейших аспектов разработки биосенсоров. Во многом именно способ иммобилизации биомолекулы на поверхности сенсора определяет его чувствительность и операционную стабильность. Среди большого многообразия известных способов иммобилизации ферментов перспективным является метод модификации сенсорной поверхности пленками на основе стимулчувствительных полимерных микрогелей, способных обеспечить прочное многоточечное связывание с целевыми биомолекулами и обладающих при этом высокой сорбционной емкостью [1].

До настоящего времени основным подходом к формированию микрогель-ферментных пленок являлось последовательное нанесение микрогеля и фермента на поверхность сенсора [1,2]. В данной работе был предложен новый подход, основанный на формировании микрогель-ферментных комплексов в водном растворе с последующим нанесением образующегося комплекса на исследуемую поверхность.

Данная работа посвящена исследованию формирования функциональных покрытий на основе комплексов рН- и термочувствительного микрогеля из сшитого сополимера N-изопропилакриламида и диметиламинопропилметакриламида (П(НИПАМ-*co*-ДМАПМА)) с ферментом глюкозооксидазой (ГО) при различных соотношениях компонентов. Условия формирования микрогель-ферментных комплексов (рН=7) были выбраны на основании данных потенциометрического титрования водного раствора П(НИПАМ-*co*-ДМАПМА) и значения изoeлектрической точки ГО (рI=4,2). Образование комплексов в водных растворах было подтверждено методом лазерного микроэлектрофореза. Адсорбция комплексов П(НИПАМ-*co*-ДМАПМА)/ГО была исследована методом пьезоэлектрического микровзвешивания с мониторингом диссипации (QCM-D), что позволило оценить зависимость массы образующейся микрогель-ферментной пленки от состава наносимого комплекса.

Данный подход был также использован для формирования покрытий П(НИПАМ-*co*-ДМАПМА)/ГО на поверхности планарных графитовых электродов и создания амперометрических глюкозных биосенсоров на их основе. Полученные в ходе амперометрических измерений данные хорошо коррелируют с данными QCM-D: отклики таких сенсоров определяются массой микрогель-ферментной пленки. Полученные сенсорные системы проявляют высокую чувствительность и хорошую операционную стабильность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-08-00483-а).

Ссылки

- [1] Sigolaeva L. V., Gladyr S.Y., Mergel O., Gelissen A.P.H., Noyong M., Simon U., Pergushov D. V., Kurochkin I.N., Plamper F.A., Richtering W. Easy-Preparable Butyrylcholinesterase/Microgel Construct for Facilitated Organophosphate Biosensing // *Anal. Chem.* 2017. Vol. 89, № 11. P. 6091–6098.
- [2] Sigolaeva L. V., Pergushov D. V., Oelmann M., Schwarz S., Brugnoli M., Kurochkin I.N., Plamper F.A., Fery A., Richtering W. Surface functionalization by stimuli-sensitive microgels for effective enzyme uptake and rational design of biosensor setups // *Polymers (Basel)*. 2018. Vol. 10, № 7.

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ НАНОКОЛОИДНЫЕ ЧЕРНИЛА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Стаценко Т.Г.^{1,2}, Рябченко Е.О.¹, Кирейнов А.В.², Морозова С.М.^{1,2}, Кумачева Е.Э.³

¹ Университет ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, Ломоносова 9

² Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, 2-я Бауманская ул. 5/1

³ Факультет химии, Университет Торонто, Торонто, ул. Святого Джорджа 80, Онтарио M5S 3H6, Канада

tatiananastatsenko@yandex.ru

В начале 1980-х годов 3D-печать оказалась революционной производственной стратегией, которая позволяет изготавливать материалы с заранее запрограммированной сложной формой, морфологией и составом [1].

Данная работа направлена на создание оптически активных структур с использованием методов экструзионной 3D-печати на основе латексных наночастиц (НЧ). Новизна данной работы заключается в получении нового типа чернил для 3D-печати на основе положительно и отрицательно заряженных латексов.

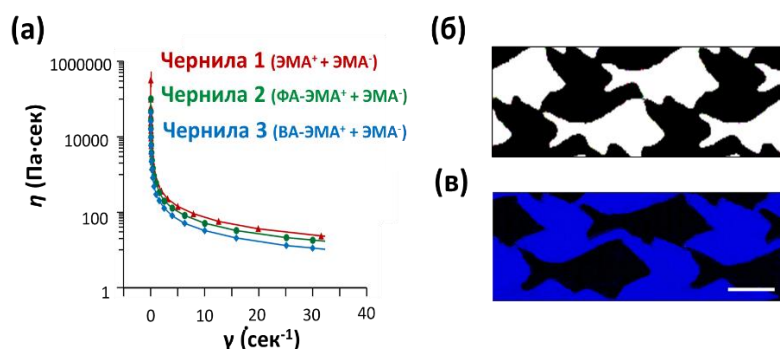


Рис. 1. (а) Изменение комплексной вязкости η * чернил 1-3 в гелеобразном состоянии, представлена на графике как функция скорости сдвига γ ; (б) Внешний вид оригинального рисунка Мауриц Эшера (Небо и вода); (в) При облучении с длиной волны 375 нм (шкала 1 см)

Показано, что смешивание положительных и отрицательных НЧ в определенном соотношении приводит к образованию геля, разжижающегося при сдвиге, что было подтверждено реологическими измерениями (Рисунок 1). Комбинируя разные чернила (с красителем и без него) в одном изображении, были напечатаны скрытые в дневном свете изображения, которые можно было обнаружить при возбуждении длиной волны соответствующего красителя.

Получены нанокolloидные чернила на основе противоположно заряженных латексов, изучены условия гелеобразования, оптимизированы и исследованы реологические характеристики, установлено, что полученные чернила способны к самовосстановлению. Оптически активные структуры были получены с помощью 3D-печати, изучены механические и оптические свойства напечатанных структур.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113)

Ссылки

[1] MacDonald, Eric, and Ryan Wicker, Multiprocess 3D printing for increasing component functionality, *Science*, **2016**, V. 353, P. 6307.

ЭЛАСТИЧНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ: СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Авдеев Н.Д., Гордеева И.В.*, Наумова Ю.А.

МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*

avdeev_nikolay2000@mail.ru

С учетом ожесточающихся требований, связанных с экологическими аспектами обращения с отходами производства и потребления резиновой и шинной промышленности, не теряют своей актуальности вопросы рециклинга отработанных шин и РТИ.

Были проведены комплексные исследования продуктов вторичной переработки резин, получаемых измельчением каскадным способом на вальцах и методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ). В качестве исходного сырья использованы техногенные отходы – отработанные шины и резиновые элементы лицевой части противоголовок.

Сопоставительный анализ дисперсных эластичных материалов, получаемых измельчением при положительных температурах, проведен методами: лазерной дифракции; сканирующей электронной микроскопии; Брунауэра-Эммета-Теллера; физико-химические свойства оценивали путем определения элементного состава исследуемых образцов на микроскопе Hitachi TM 3000, а изменения в групповом и химическом составе измельченных вулканизатов оценивали методом Фурье-ИК-спектроскопии.

На основании полученных результатов установлены закономерности формирования структуры и свойств измельченных вулканизатов, получаемых методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Разработаны рекомендации по использованию продуктов вторичной переработки шинных резин и резиновых элементов лицевой части противоголовок, получаемых методом ВСИ, в резиновой промышленности.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТАНДЕМНОЙ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Захарова Д.В.¹, Полежаев А.В.^{1,2}

¹ Центр исследования строения молекул ИНЭОС РАН, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова 28, 119991, Россия

² Лаборатория функциональных композиционных материалов, МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, 2-ая Бауманская ул. 5/1, 105005, Россия

e-mail: dzakharova@emtc.ru, avp@emtc.ru

На протяжении последних 20 лет различными научными группами были предприняты попытки создания динамеров и самовосстанавливающихся полимерных материалов на основе обратимой реакции Дильса-Альдера между замещенными фуранами и малеимидами [1] [2]. Наиболее серьезным недостатком использования пары фуран-малеимид является небольшая разница между температурой прямой и обратной реакцией Дильса-Альдера, что непосредственно влияет на эксплуатационные свойства материала. На примере модельных соединений мы показали, что существенно повысить температуру обратной реакции Д-А возможно с помощью введения аддуктов тандемной реакции Дильса-Альдера в структуру полимера. Кроме того, предложенное решение проблемы позволяет повысить температуру реакции и ускорить процесс полимеризации. Целью данного исследования было нахождение оптимальных условий для получения самовосстанавливающихся полимерных материалов и динамеров на основе аддуктов тандемной реакции Дильса-Альдера, а также оценка кинетических и термодинамических параметров процесса.

Нами была синтезирована серия бисмалеимидов (1a-e) с алифатическими и ароматическими линкерами, а также тетрафурфурильные соединения (2a, b) из коммерчески доступных симметричных диаминов. Наши предварительные результаты показывают, что реакция полимеризации при 150°C в диметилацетамиде приводит к образованию полимеров ($n \approx 30$), содержащим тандемные фрагменты циклизации.

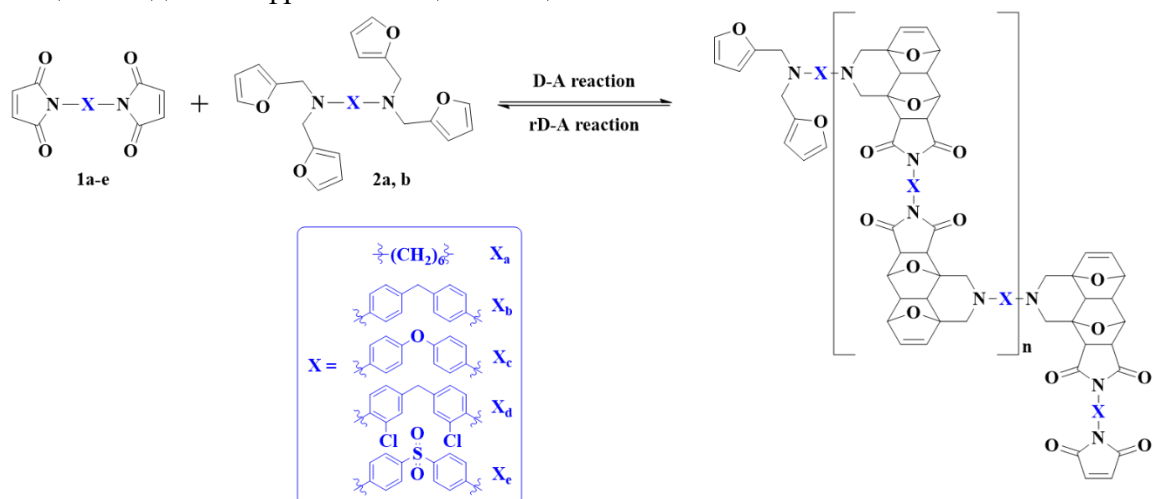


Рис. 1. Синтез полимерных материалов на основе тандемной реакции Дильса-Альдера.

Ссылки

[1] Hager MD et al, *Self-healing materials*, *Advanced Materials*, **2010**, V. 22(47), P 5424-5430.

[2] Iglesias N et al, *Polymer Chemistry*, **2019**, V. 10 (40), P 5473-5486.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Козлов С.В., Полежаев А.В.

ИНЭОС РАН

koz.sergei2012@yandex.

Получение новых катионных поверхностно-активных соединений, несмотря на большое количество уже известных ПАВ этого класса, по-прежнему остаётся актуальной задачей, в связи с растущей потребностью нефтехимической отрасли в новых эффективных реагентах для гидроразрыва пласта. Особый интерес представляет получение близнецовых-ПАВ (*gemini surfactants*) в связи с их способностью образовывать червеобразные мицеллы в низких концентрациях [1]. Нами была получена серия новых катионных ПАВ (Рис. 1.), где R — олеил (*цис*-; $-\text{CH}_2(\text{CH})_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH})_7\text{CH}_3$).

Было показано, что соединения типа **2** не образуются в модельной реакции между алкил (C12-C16) бромидом и триэтаноламином, наблюдаются исключительно продукты элиминирования. Получение соединений вида **1** по реакции между алкилбромидом и N-метилдиэтаноломином, так же осложнено реакцией элиминирования — полученные соли содержат до 20% $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)\text{N}\cdot\text{HBr}$.

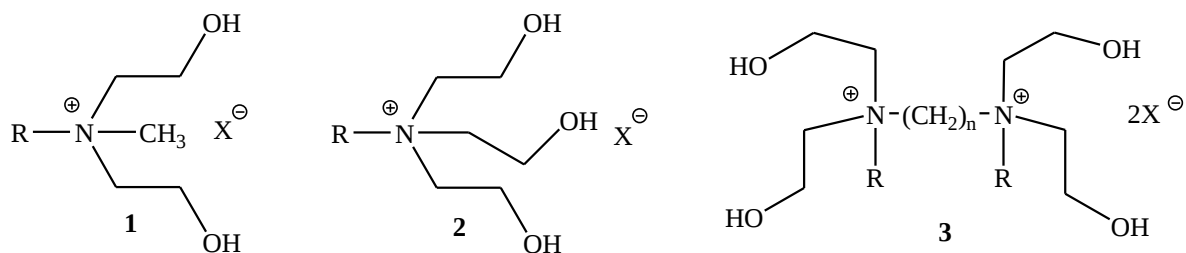


Рис. 1. Структуры новых катионных поверхностно-активных соединений

Мы предложили альтернативный подход к целевым соединениям. Был разработан метод синтеза бис(β-гидроксиэтил)олеил амина из коммерчески доступного олеил амина и окиси этилена. Реакцией бис(β-гидроксиэтил)олеил амина с метилирующими средствами были получены соединения вида **1**, реакцией амина с β-хлорэтанолом — соединения вида **2**, взаимодействием избытка бис(β-гидроксиэтил)олеил амина с α,ω-алкилдибромидами были получены соединения вида **3**, где n изменяется от 4 до 6.

Таким образом, нами был развит подход к катионным ПАВ, содержащим сильно полярные заместители при четвертичном атоме азота общего вида **1** и **2**, а так же подход к близнецовым ПАВ с полярными группами при атоме азота вида **3** с различной длиной линкера между атомами азота.

В будущем нами планируется разработка подходов к получению ПАВ, содержащих несколько четвертичных атомов азота, соединённых между собой линкерами различной длины.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-30013

Ссылки

[1] Holmberg K, Jönsson B, Kronberg B, Lindman B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons, LTD, **2002**, P.227.

НОВЫЕ УДЛИНИТЕЛИ ЦЕПИ ДЛЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Локьяева З. А.¹, Захарова Д. З.^{1,2}, Павлов А. А.² и Полежаев А. В.^{1,2}

¹ Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Россия, Москва, 2-я Бауманская ул. 5/1, 105005

² Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: ¹avp@emtc.ru

Основной метод синтеза полиуретанов состоит из двух стадий, начинающихся с реакции ди- или олигоизоцианатов с бис(гидрокс)концевым полиэфиром или полиэфиром с образованием олигомерного форполимера с концевыми изоцианатными группами [1]. Затем форполимер вступает в реакцию с удлинителем цепи, обычно коротким алифатическим диолом или полиолом (бутандиолом или глицерином), с образованием высокомолекулярного полиуретана [2].

Мы разработали серию низкомолекулярных удлинителей цепи на основе аддуктов реакции Дильса-Альдера малеимидов с фуранами.

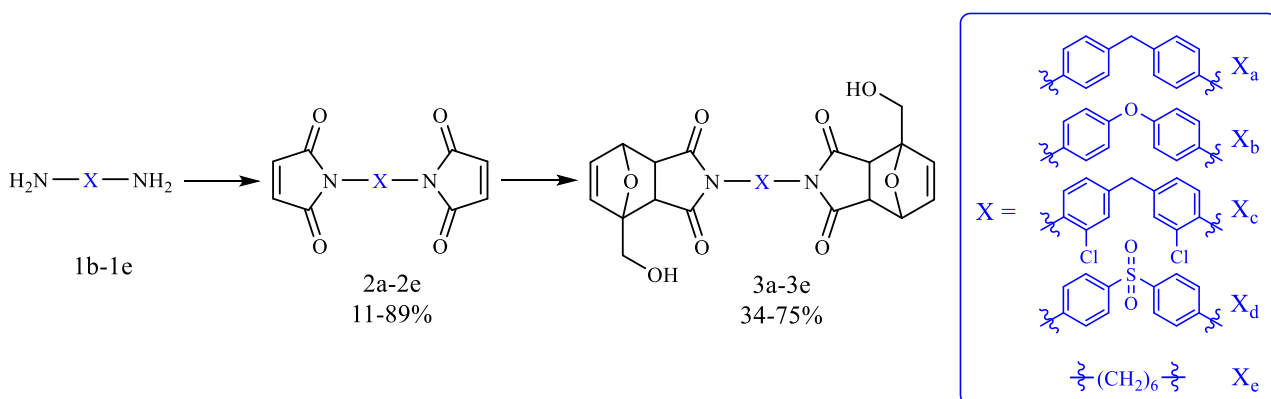


Рис. 1. Двухэтапная синтетическая процедура получения целевых соединений (3a-3e)

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) 18-29-18037. Спектры ЯМР были получены в центре коллективного пользования ИНЭОС РАН. Мы благодарим Мы благодарим Центр Национальной технологической инициативы (НТИ) «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» за инфраструктуру для механических экспериментов

Ссылки

[1] Boutelle RC., Northrop BH, *The Journal of organic chemistry*. **2011**, V.7 6, P. 7994-8002.

[2] Blaiszik B. J. et al, *Annual review of materialsresearch*, **2010**, V. 40, P. 179-211.

САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ, СШИТОЙ ОДИНОЧНЫМИ И МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДИНАМИЧЕСКИМИ СШИВКАМИ

Шибает А.В.,¹ Барабанова А.И.,² Филиппова О.Е.¹

¹ *Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

² *Институт элементоорганических соединений (ИНЭОС) РАН*
shibaev@polly.phys.msu.ru

В настоящее время большое внимание приковано к исследованию полимерных материалов, образованных с использованием обратимых «динамических» связей. Такие материалы способны контролируемым образом реагировать на внешние воздействия, обратимо меняя свою форму, механические свойства и т.д. Сильная восприимчивость делает их перспективными для практического применения в различных областях – так, например, полимерные гидрогели с динамическими сшивками используются в нефтедобыче в технологии гидроразрыва нефтеносного пласта, где важны высокая вязкость и модуль упругости геля в покое, их обратимое уменьшение при закачке геля в пласт, восстановление после закачки, и последующее разрушение геля при очистке пласта. Динамические сшивки являются менее прочными, чем «стандартные» ковалентные связи, поэтому гели часто обладают реологическими свойствами, недостаточными для применений. В настоящей работе предложен способ увеличения механической прочности гидрогелей с сохранением динамического их характера и способности к самовосстановлению [1]. Для сшивания полиолов использованы два типа сшивок – одиночные и мультифункциональные. Одиночные сшивки образованы борат-ионами, реагирующими с гидроксильными группами полимера с образованием динамических ковалентных связей. Мультифункциональные сшивки представляют собой наночастицы, модифицированные по поверхности фенилбороновой кислотой, также реагирующей с гидроксильными группами полимера, аналогично борат-ионам. Благодаря динамическому характеру сшивок обоих типов гели сохраняют вязкоупругое поведение и способность к течению. Вместе с тем, введение мультифункциональных сшивок наночастицами позволяет значительно увеличить вязкость и модуль упругости. Сшивки наночастицами являются более эффективными, чем одиночные сшивки борат-ионами, так как они способны одновременно сшивать друг с другом несколько полимерных цепей.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20133).

Ссылки

[1] Барабанова АИ, Шибает АВ, Хохлов АР, Филиппова ОЕ. *ДАН. Химия, науки о материалах*. 2021, V.497, Р. 33-40.

НОВЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЩЕТКИ С ПОЛИФЛУОРЕНОВОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЪЕКТЫ ДЛЯ НАНОМЕДИЦИНЫ

Каскевич К.И.¹, Ильгач Д.М.¹, Непомнящая М.И.², Симонова М.А.¹, Филиппов А.П.¹, Якиманский А.В.¹

¹ИВС РАН, ²СПбГУПТД ВШТЭ
kaskevich-ksenia@yandex.ru

Работа посвящена синтезу и изучению свойств амфифильных полимерных щеток (ПЩ) с основной полифлуореновой цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Уникальная архитектура ПЩ, а также ярко выраженные люминесцентные свойства полифлуоренов, могут позволить создать материалы для направленной доставки лекарств и биовизуализации.[1]

Был синтезирован мультицентральной полифлуореновый макроинициатор (МИ) с помощью поликонденсации по Сузуки с последующей модификацией гидроксильных групп 2-бромизобутироил бромидом по известной методике.[2] Путем полимеризации по механизму ATRP или ATRP AGET на МИ были получены ПЩ полифлуорен-прив-поли-трет-бутилметакрилат (ПФ-прив-ПТБМА), а затем реакцией протонолиза эфирных групп боковых цепей были получены амфифильные ПЩ ПФ-прив-ПМАК (рис. 1).

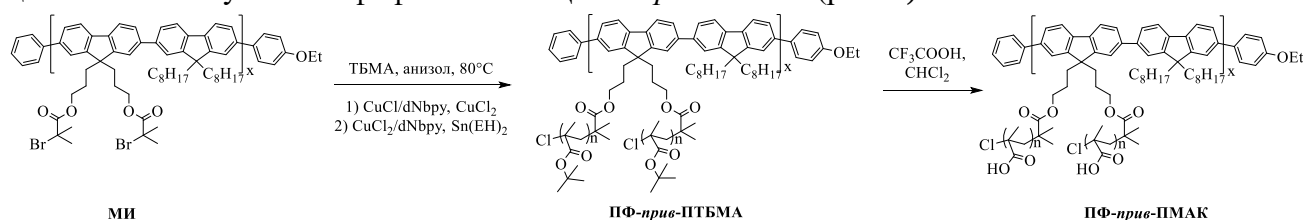


Рис.1 – Схема синтеза амфифильных полимерных щеток

Были исследованы люминесцентные свойства МИ и ПЩ. Обнаружено, что прививка боковых цепей способствует увеличению интенсивности фотолюминесценции, и, как следствие, увеличению ее квантовых выходов. С помощью инъекции спиртового раствора ПФ-прив-ПМАК в воду при обработке ультразвуком получены мономолекулярные мицеллы, размеры которых были определены методом динамического рассеяния света. Дальнейшее исследование по введению куркумина (модельного вещества) в полученные частицы показало увеличение их размеров в 1,5-2 раза.

Благодарность

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант 14.W03.31.0022) Мегагрант Правительства Российской Федерации.

Ссылки

- [1] Mullner M, *Macromol. Chem. Phys.*, **2016**, V. 217, P. 2209–2222.
[2]. Zhang Z, Fan Q, Sun P, Liu L, Lu X, Li B, Quan Y, Huang W, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, V. 31, P. 2160–2165.

МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И НАНОЧАСТИЦ МАГГЕМИТА, НАПОЛНЕННЫЕ ДОКСОРУБИЦИНОМ

Зоирова З.О.,¹ Спиридонов В.В.²

Студент, 2 г/о магистратуры

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: zoirovazuhra@mail.ru

В настоящее время в медицине и фармакологии ключевую роль играет метод направленного транспорта лекарственных средств, позволяющий увеличить концентрацию доставляемых средств в определенном месте и блокировать или сильно ограничить их накопление в здоровых органах и тканях. Одним из этапов адресной доставки является иммобилизация лекарственного препарата на различных носителях. Одним из подходов для иммобилизации лекарственных препаратов является использование полимерных микрогелей. Среди них особое место занимают молекулярные контейнеры на основе натриевой соли гиалуроновой кислоты, характеризующиеся существенными преимуществами по сравнению с микрогелями на основе синтетических полимеров. Микрогели на основе гиалуроновой кислоты обладают ключевыми для фармакологии свойствами, такими как гидрофильность, высокая степень набухаемости не только в водном растворе, но и в физиологических условиях, нетоксичность, биосовместимость, биоразлагаемость. Кроме того, высокую функциональность микрогелям на основе гиалуроновой кислоты придает наличие в их составе большого количества гидроксильных и карбоксильных групп.

Целью представленной работы является получение наноконтейнеров на основе природного полимера, гиалуроновой кислоты, функционализированных магнитными наночастицами, а также разработка способа иммобилизации противоопухолевого препарата, доксорубицина, в полученные магниточувствительные нанокомпози́ты.

Синтез полимерных микрогелей был проведён при различных мольных соотношениях мономерных звеньев анионного полимера (гиалуроната натрия) и ионов Fe^{2+} в качестве сшивающего агента. Были получены хорошо растворимые в воде микрогели. Гидродинамические характеристики образцов микрогелей в разбавленных водных растворах изучали методом динамического светорассеяния. Были определены значения эффективных гидродинамических диаметров исследуемых частиц. Было показано, что гидродинамических диаметров микрогелей изменяются от 100 до 200 нм по мере увеличения содержания ионов Fe^{3+} . Диаметр частиц исходных макромолекул гиалуроната натрия составляет 250 нм. Полученный результат обусловлен изменением конформации (поджатием) макромолекул гиалуроната за счёт образования мостиковых электростатических контактов между смежными сегментами макромолекул полисахарида через ионы Fe^{3+} , сопровождающейся формированием микрогелевой структуры. Методом УФ-спектроскопии и флуориметрии показано количественное связывание доксорубицина микрогелями. Установлен также статический механизм тушения флуоресценции доксорубицина микрогелями Fe-Гиалуронат. Показано существенное различие в тушении флуоресценции доксорубицина линейным полисахаридом и микрогелями, содержащими различное содержание ионов Fe^{3+} в качестве сшивающего агента.

ПЕРЕХОД КЛУБОК-ГЛОБУЛА В РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПИНОВОГО ЗОНДА

Зубанова Е.М.¹, Голубева Е.Н.¹, Костюк С.В.^{2,3}, Тимашев П.С.^{1,2,4}, Рочев Ю.А.^{2,5}

- 1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Центр сверхкритических флюидов*
- 2. Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова*
- 3. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ*
- 4. ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*
- 5. Центр функциональных биоматериалов, Национальный Университет Ирландии*
kate_zub@mail.ru

Термочувствительные полимеры, являющиеся представителями класса «умных материалов», претерпевают фазовый переход в полярных растворителях, соответствующий переходу клубок-глобула. Наиболее распространены полимеры с нижней критической температурой растворения (НКТР), ниже которой они растворимы в воде, а выше образуют нерастворимые полимерные глобулы. Для определения НКТР обычно применяют макроскопические методы, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия, турбидиметрия и другие. В то время как метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спинового зонда позволяет определить не только температуру перехода, но и «увидеть» образование микро- и наноскопических неоднородностей в растворе полимера ниже НКТР, а также процессы реорганизации среды при изменении температуры.

В данном докладе обсуждаются процессы образования и структура неоднородностей в водных растворах термочувствительного полимера поли-N-изопропилакриламида, который имеет НКТР около 32 °С. В качестве спинового зонда был использован нитроксильный радикал ТЕМРО. При температурах ниже НКТР спектр зонда в растворе полимера соответствует быстрому вращению радикала, при повышении температуры гидрофобный зонд захватывается глобулой, что приводит к уменьшению интенсивности спектра ЭПР вследствие появления широкого сигнала радикала в глобуле. Дальнейшее изменение формы линий спектров ЭПР при нагревании до 80 °С указывает на последующую реорганизацию среды, в том числе выход воды из глобулы. С использованием ионов Cu^{2+} в качестве тушителей сигнала быстровращающихся молекул ТЕМРО был получен индивидуальный спектр ТЕМРО в полимерной глобуле и показано образование глобул при температурах на 2-3 °С ниже НКТР, измеряемой методами ДСК и турбидиметрии. В результате математического моделирования спектров ЭПР, зарегистрированных при температурах 25-80 °С, были получены магнитно-резонансные параметров и доли радикала в полимерной глобуле.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-02-00712).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ВОСПРИИМЧИВЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ

Кравченко В.С., Гумеров Р.А., Потемкин И.И.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия
e-mail: kravchenko@polly.phys.msu.ru*

Одним из хорошо известных классов разветвленных макромолекул являются гребнеобразные полимеры, в которых короткие боковые цепи привиты к длинной цепи-остову. Стерическое отталкивание между ними, для случая высокой плотности прививки боковых цепей, приводит к увеличению персистентной длины таких полимеров, что уменьшает вероятность зацеплений между отдельными макромолекулами [1]. Химическое разнообразие получаемых разветвленных макромолекул велико. Отдельный интерес представляют собой полимеры, у которых боковые цепи являются сополимерами, у которых одна из компонент будет чувствительной к внешним воздействиям (например, к температуре). Можно ожидать, что изменение внешних условий будет приводить к постепенному коллапсу боковых цепей и позволит регулировать самоорганизацию гребнеобразных макромолекул в растворе. Однако данный вопрос остается малоизученным.

С помощью метода диссипативной динамики частиц была изучена самоорганизация в растворах гребнеобразных полимеров, у которых роль остова выполняет гомополимерная цепь сорта С, а роль боковых цепей – случайные сополимеры из сортов А и В. Качество растворителя для звеньев сорта В варьировалось от хорошего до плохого. Результаты показали, что если для одиночного полимера при разных длинах остова наблюдается качественно одна и та же картина (постепенное уменьшение размеров макромолекулы с ухудшением взаимодействия между звеньями сорта В и молекулами растворителя), то в ансамбле длина остова будет играть ключевую роль. А именно для короткой основной цепи в растворах будут наблюдаться только два агрегатных состояния – не агрегирующие полимеры или одиночный агрегат без растворителя внутри (осадок). Кроме того, было показано, что диаграмма состояний для гребнеобразных полимеров с коротким остовом напоминает диаграмму для случайных сополимеров, у которых также есть только две фазы. С другой стороны, при достаточно длинной основной цепи возникает дополнительное агрегационное состояние, которое можно охарактеризовать как гель. Таким образом, было продемонстрировано возможность получения различных фаз в растворах чувствительных гребнеобразных сополимеров, что впоследствии может быть использовано для создания полимерных матриц с контролируемой вязкостью.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 20-53-12036 и 20-53-12023. Моделирование проводилось на оборудовании центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Guojun Xie, Michael R. Martinez, Mateusz Olszewski, Sergei S. Sheiko, Krzysztof Matyjaszewski. *Biomacromolecules*, **2019**, V. 20, P. 27–54.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА

Беляева А.А., Солодилов В.И., Полежаев А.В., Морозова С.М.

Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва
e-mail belanastal_a@mail.ru

Гели на основе N-изопропилакриламида (НИПАМ) обладают низкой нижней критической температурой растворения (НКТР) $T=32^{\circ}\text{C}$, которая обуславливает их термочувствительные свойства и широкий круг применений, например, тканевая инженерия [1], электроника [2], актюаторы [3] и др.

В работе было реализовано два подхода получения гелей на основе НИПАМ физических и химических гелей. В первом подходе были разработаны физические гели, подходящие для экструзионной 3D печати, на основе НИПАМ и нанокристаллической целлюлозы (НКЦ). Показано, что при определенных соотношениях компонентов система демонстрирует гели с тиксотропными свойствами (рис. 1а). Уменьшение вязкости при сдвиге полученных чернил было подтверждено реологическими данными: при скорости сдвига 0.01 с^{-1} вязкость составляла $20258.8\text{ Па}\cdot\text{с}$, а при скорости сдвига 30 с^{-1} вязкость составляла $1.7\text{ Па}\cdot\text{с}$.

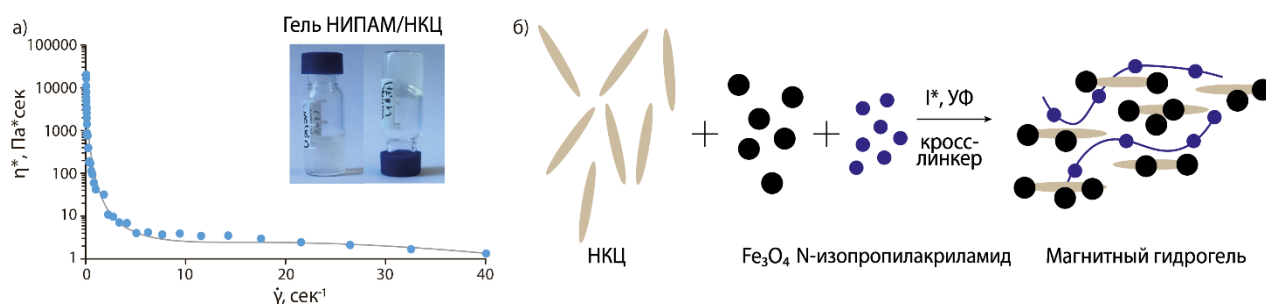


Рис. 1. а) зависимость вязкости полученных чернил от скорости сдвига, б) схема получения мультистимульного гидрогеля.

Второй подход заключается в получении чернил для 3D-печати на основе НИПАМ, НКЦ и наночастиц магнетита (Fe_3O_4) (рис. 1б). Для фиксации формы после печати в чернила добавляли поли(этиленгликоль) диакрилат (в качестве кросслинкера) и 1-гидроксиклогексил фенилкетон (в качестве фотоинициатора). Напечатанные материалы по-разному реагируют на различные стимулы (магнитное поле, температура, набухание) и могут быть использованы в биомедицине и мягкой робототехнике в качестве имплантатов и биосовместимых манипуляторов.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-20113).

Ссылки

- [1] Nagase K., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2021**, P 102487.
- [2] Di X., Kang Y., Li F., Yao R., Chen Q., Hang C., Wu G., *Colloids Surf., B*, **2019**, V. 177, P 149-159.
- [3] Fundueanu G., Constantin M., Bucatariu S., Ascenzi P., *Polymer*, **2017**, V. 110, P 177-186.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИАНИОННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА – МИКРОБАРИТ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ КОМПОЗИЦИЙ

Ефремов В.В.¹, Литманович Е.А.¹

¹Московский Государственный Университет имени Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1.

Yevv95@gmail.com

Полианионная целлюлоза (ПАЦ) – это разновидность карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с высокой степенью замещения. Наиболее крупнотоннажным потребителем ПАЦ является нефтедобывающая промышленность, где она используется в качестве полимерного компонента при приготовлении буровых растворов. В этой отрасли используется ПАЦ двух марок: низковязкая (ПАЦ НВ) для контроля показателя фильтрации и высоковязкая (ПАЦ ВВ) для повышения вязкости растворов. Помимо полимерного компонента, в состав буровых растворов входят наполнители, подразделяющиеся на структурообразователи и утяжелители. В качестве наполнителей, как правило, применяются коллоидные дисперсии. Примером утяжелителя является микробарит (МБ). Считается, что утяжелители инертны по отношению к остальной системе и не оказывают влияния на ее реологические свойства. Однако в последнее время появляются работы, в которых обнаружено взаимодействие таких наполнителей как барит с КМЦ [1, 2].

В данной работе методами ротационной вискозиметрии и ротационной реометрии были исследованы полуразбавленные растворы низковязкой и высоковязкой ПАЦ, а также их композиций с различным содержанием МБ. Было установлено, что введение в полуразбавленные растворы ПАЦ ВВ частиц МБ приводит к флокуляции с последующим выпадением осадка, которое сопровождается уменьшением вязкости растворов. В свою очередь для растворов ПАЦ НВ введение добавки МБ приводит к образованию визуально однородных, устойчивых в течение продолжительного времени систем с увеличением их вязкости. Однако длительное выдерживание растворов композиций ПАЦ НВ – МБ также приводит к выпадению осадка и уменьшению вязкости растворов. Для обоих исследуемых образцов ПАЦ было показано, что введение в полуразбавленные растворы добавок МБ приводит к изменению их вязко - упругих свойств. Различный характер изменений реологических свойств для растворов ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ предположительно связан с образованием полиэлектролит - коллоидных комплексов разного строения: компенсационных в случае ПАЦ НВ и ламеллярных в случае ПАЦ ВВ. Полученные результаты подтверждают, что МБ не является инертным утяжелителем для буровых растворов на основе ПАЦ, а также позволяют пересмотреть традиционные роли двух типов ПАЦ при их приготовлении.

Благодарность

Работа выполнена в рамках проекта "Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений (госбюджет, номер АААА-А21-121011990022-4).

Ссылки

[1] Nascimento D.R., Oliveira B.R., Saide V.G.P., Magalhaes S.C., Scheid C.M., Calcada, L.A. *Journal of petroleum science and engineering*, **2019**, V. 182.

[2] Saide V.G.D., de Oliveira B.R., do Nascimento C.S., Borges R.F.D., Scheid C.M., Calcada L.A. // *Brazilian journal of chemical engineering*, **2020**, V. 38., I. 1., P. 47-60.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИММЕТРИЧНЫХ ИОНЕНОВ С ФЛЮОРЕСЦИРУЮЩИМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ ЗОЛОТА

Якимов Н. П., Семенюк П. И., Изумрудов В. А., Мелик-Нубаров Н. С.

*МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
Лаборатория функциональных полимеров и полимерных материалов.
mr.mr.koks@mail.ru*

В настоящее время активно развивается химия и физика наносистем, которые зачастую могут обладать неожиданными свойствами. Красноречивым примером этой тенденции служат золотые нанокластеры (ЗНК). ЗНК – химические соединения, содержащие в своем составе от нескольких единиц до нескольких сотен атомов золота и стабилизирующие их лиганды. ЗНК обладают флуоресценцией, интенсивность которой резко повышается при их агрегации, что не характерно для большинства флуорофоров. Природа этого эффекта вероятно кроется в ограничении подвижности лигандов в агрегатах ЗНК. В зависимости от природы лиганда, ограничение подвижности может быть достигнуто и под действием других факторов. Например, в случае заряженных лигандов, к повышению интенсивности флуоресценции может приводить добавление полиэлектролитов. Такие системы пока мало изучены. В настоящее время не выявлено никаких закономерностей, связывающих состав полиэлектролита с увеличением флуоресценции. В связи с этим цель представленной работы состояла в исследовании взаимодействия отрицательно заряженных ЗНК с симметричными ионенами, содержащими 3, 4, 6 или 10 метиленовых фрагментов в повторяющемся звене.

По известной методике в ходе реакции между HAuCl_4 , природным трипептидом глутатионом (SG) и боргидридом натрия с последующей очисткой с помощью электрофореза были синтезированы ЗНК состава $\text{Au}_{22}\text{SG}_{18}$. Взаимодействие ЗНК с ионенами изучали с помощью методов динамического светорассеяния, лазерного микроэлектрофореза и флуоресцентной спектроскопии. При добавлении ионенов к ЗНК, вплоть до эквивалента по заряженным группам, интенсивность флуоресценции кластеров снижается до нуля за счет эффекта внутреннего фильтра, вызванного значительной агрегацией частиц. Затем, в избытке ионенов сигнал начинает расти и выходит на плато выше изначального уровня. При этом, происходит перезарядка частиц, сопровождающаяся последовательным ростом и уменьшением их размеров, вплоть до значений, сопоставимых с размером единичных ЗНК (3-8 нм). Конечный уровень сигнала сильно зависит от состава используемого ионена. С увеличением расстояния между зарядами поликатиона при переходе от 10,10-ионена к 3,3-ионену интенсивность флуоресценции ЗНК в составе комплекса увеличивается. По всей видимости, это объясняется меньшей подвижностью глутатионовых остатков в комплексах, образуемых ионенами с меньшим межзарядовым расстоянием. Моделирование этих систем методом молекулярной динамики показало, что количество ионных связей, образуемых 3,3-ионеном с ЗНК значительно больше количества связей, образуемых 10,10-ионеном.

Благодарность

Работа выполнялась в рамках госзадания “Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений” (AAAA-A21-121011990022-4).

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАНОЧАСТИЦ И КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА

Поцелеев В.В.

*МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет
pocelееv01@yandex.ru*

Одним из самых перспективных областей в лучевой терапии является фотон-захватная терапия (ФЗТ). Основная особенность ФЗТ - возможность локального увеличения поглощенной дозы в опухоли практически без затрагивания живых тканей. Для этого используются специальные соединения, содержащие элементы с порядковым номером $Z > 52$ (I, Gd, Au, Bi и др.). Сейчас основной проблемой в ФЗТ является синтез безопасных для организма препаратов с высокими фотон захватными свойствами и обладающие способностью накапливаться в опухолевых клетках [1]. Многообещающим направлением в ФЗТ может стать получение препаратов на основе нанокомпозитных материалов. Они могут состоять из полимерных соединений, повышающих избирательность действия препарата, с включенными в них мишенными агентами, например, содержащих золото (в виде наночастиц, комплекса с цистеином, др.), которые являются достаточно активными радиосенсибилизаторами.

Полилактид (ПЛ) отличается биосовместимостью и биорезорбируемостью, поэтому он получил в последнее время большую популярность в различных фармацевтических препаратах. Поскольку ПЛ отлично подходит для биомедицинского применения, в частности для системы доставки лекарств, он был выбран в качестве полимерной матрицы.

Цель данного этапа работы – разработка подходов синтеза и инкапсуляции золотых наноразмерных частиц в полилактидной матрице.

В данной работе изучали возможности получения композитов на основе ПЛ и наночастиц золота двумя способами: путем синтеза Au в пористой матрице ПЛ, полученной по механизму делокализованного крейзинга, как описано в [2], или путем поликонденсации ПЛ в присутствии частиц Au. Наночастицы золота получали по реакции восстановления тетрахлораурата(III) водорода (HAuCl_4) цитратом натрия в водных растворах.

Для проведения синтеза наночастиц золота в пористых матрицах использовали пленки ПЛ толщиной 80-85 мкм, предварительно кристаллизацию которых проводили в среде этанола при 50°C в течение 30 мин. При этом степень кристалличности ПЛ увеличивалась до 40%. Средний размер кристаллитов ПЛ, определенный по формуле Шеррера, составил порядка 16 нм. Для получения пористых матриц ПЛ одноосную деформацию кристаллических пленок осуществляли в среде этанола при комнатной температуре до степени деформации 80%. В этом случае возникала открыто-пористая структура с объемной пористостью 38 об.% и диаметром пор 10-20 нм. Реакцию получения наночастиц золота в пористых пленках осуществляли с помощью импрегнации или методом противоточной диффузии. Полученные композиционные материалы были исследованы УФ-видимой спектрофотометрией, просвечивающей электронной микроскопией и др. Определены содержание, размер и характер распределения наночастиц золота, синтезированных в присутствии полимера.

Ссылки

- [1] Koryakin SN, Central European Journal of Biology, **2014**, V.9, P 922-930.
- [2] Trofimchuk ES, Moskvina MA, Ivanova OA, Potselev VV, Mendeleev Communications, **2020**, V.30, P 171-173.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ДРЕВОВИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ В РАСТВОРАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

Гүмеров Р.А., Hörner J.R., Rodriguez-Emmenegger C., Потемкин И.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический Факультет

DWI- Leibnitz Institute for Interactive Materials, Aachen

Название лаборатории, где выполняется работа (необязательно).

e-mail

Древовидные полимеры - класс макромолекул, отличающийся высокой степенью разветвленности. В отличие от свехразветвленных полимеров и наряду с дендримерами, древовидные полимеры обладают малой полидисперсностью и достаточно регулярной структурой. На сегодняшний день, такие макромолекулы синтезируются на основе полимеров, растворимых лишь в органических растворителях, и могут использоваться в качестве основы для получения наночастиц различной формы [1]. Вместе с тем, создание водорастворимых аналогов позволит расширить область потенциального применения полимеров с древовидной архитектурой. Используя метод радикальной полимеризации с переносом одного электрона (SET) нами впервые были получены разветвленные сополимеры на основе этиленгликоль метилового эфир акрилата и гидроксиэтилакрилата, способные растворяться в водной среде при низких температурах. В дальнейшем, поведение макромолекул было изучено экспериментально и методами компьютерного моделирования в следующих системах: а) в растворе диметилсульфоксида; б) в эмульсии воды и толуола; в) в сухом виде при адсорбции на подложку из слюды. Результаты показали, что размер полимеров в хорошем растворителе по мере роста генерации увеличивается схожим образом что и для твердых коллоидных частиц. В то же время, изучение полимеров в эмульсии выявило их высокую поверхностную активность. При этом макромолекулы претерпевают сильные деформации, приобретая практически двумерную конформацию. Полученные результаты являются актуальными как с точки зрения разработки научных основ для получения новых функциональных материалов, так и с точки зрения новизны фундаментальных исследований.

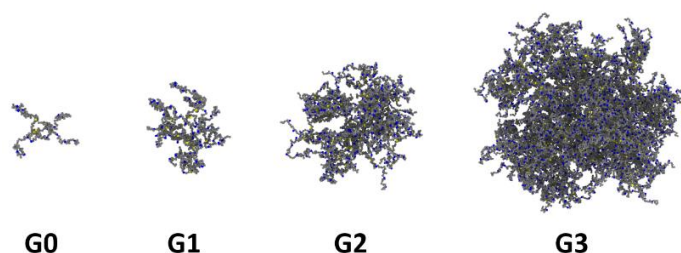


Рис. 1. Изображения древовидных полимеров, полученных в компьютерном моделировании

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 20-53-12036 и 20-53-12023.

Ссылки

[1] Dockendorff J., Mourran A, Gumerov RA, Potemkin II, Möller M, Gauthier M, *Macromolecules*, **2020**, V. 53, P 8108-8122.

НАНОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МУЛЬТИСЛОЁВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОРИСТЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Симонова А. А.

МГУ им. М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах

anasimkasim@mail.ru

Разработка систем для адресной доставки лекарств – одна из важных задач современной биомедицины. Одними из наиболее эффективных носителей для таких систем являются нанокapsулы, способные доставлять заданное количество биологически активного вещества в заданный участок организма и обладающие контролируемой скоростью высвобождения.

В этой работе в качестве основы таких капсул использовались полые пористые наночастицы диоксида кремния SiO_2 диаметром 65 нм, их пористая структура обеспечивает транспорт низкомолекулярных веществ как внутрь наночастицы, так и в обратном направлении. Поэтому для изолирования инкапсулированного содержимого были сформированы на поверхности нанокapsулы полимерные мультислои. Такие структуры были созданы путем последовательной адсорбции полимерных молекул из водных растворов на поверхность ядра. Их взаимодействие имеет электростатическую природу.

В качестве поликатионов были использованы биоразлагаемые полипептиды полилизин и короткоцепной полигистидин. Было обнаружено, что при добавлении короткоцепного полигистидина к наночастицам SiO_2 не удается получить индивидуальные нанокapsулы – образуется исключительно агрегаты. При использовании полилизина оказалось возможным получить индивидуальные нанокapsулы размером 80-90 нм. На следующем этапе была произведена модификация комплексов SiO_2 -поликатион полианионами – гиалуроновой кислотой и полиглутаминовой кислотой. Было выявлено, что при добавлении гиалуроновой кислоты молекулярной массы 10-40 тыс., были получены индивидуальные частицы диаметром 100-150 нм. При использовании полиглутаминовой кислоты вместо гиалуроновой эти значения оказались схожими. При этом в отличие от первого эксперимента во втором образование агрегатов сводилось к минимуму.

Для изучения процессов загрузки и высвобождения лекарств из нанокapsул была исследована кинетика вытекания низкомолекулярных соединений на примере красителя родамина 6Б методом флуориметрии.

На основании полученных результатов были оценены перспективы использования синтезированных нанокapsул в фармакологии.

Моделирование ассиметричных микрогелей.

Петровский В.С., Grabowski F., Потемкин И.И., Pich A.

*Физический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова
Кафедра физики полимеров и кристаллов
vladislavpetrovsky93@gmail.com*

Получение ассиметричных микрогелей – мягких коллоидных частиц, состоящих из полимерной сетки – является актуальной задачей. На данный момент существуют примеры реализации янусоподобных микрогелей [1], а также микрогелей с более сложными морфологиями [2,3]. В этом докладе будут кратко описаны результаты экспериментальной работы по получению микрогелей со структурой ядро – оболочка и структурой «малина». Более подробно будут освещены результаты компьютерного моделирования, объясняющие механизм формирования структур, полученных в эксперименте.

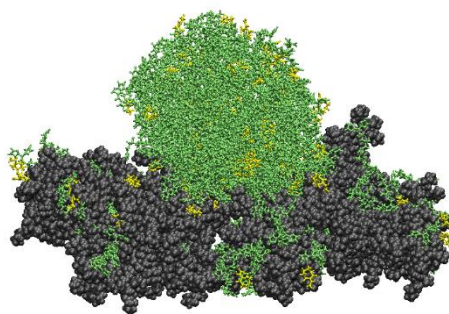


Рис. 1. «Капля», сформированная мономерами БПМА на поверхности из ПВСЛ.

Исследование проводилось методом полно-атомного моделирования. Ключевая идея состоит в том, что отложенное добавление мономера БПМА в процессе синтеза геля приводит к формированию гидрофобных доменов. Для проверки данной гипотезы был использован монослой из коротких олигомеров ПВСЛ, в качестве модели поверхности микрогеля. Показано, что формирование асимметричности происходит до момента полимеризации БПМА с ПВСЛ. Также исследовано влияние количества пиразольных групп в мономере на формирование капель на поверхности монослоя.

Благодарность

Исследование проведено при поддержке гранта РФФИ (№ 21-73-30013).

Ссылки

- [1] W. Xu, A. Rudov, A. Oppermann, S. Wypysek, M. Kather, R. Schroeder, W. Richtering, I. I. Potemkin, D. Wöll, A. Pich, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, 59, 1248–1255.
- [2] L. P. B. Guerzoni, J. C. Rose, D. B. Gehlen, A. Jans, T. Haraszti, M. Wessling, A.J.C.Kuehne, L. De Laporte, *Small* 2019, 15, 1–8.
- [3] H. J. M. Wolff, J. Linkhorst, T. Göttlich, J. Savinsky, A. J. D. Krüger, L. De Laporte, M. Wessling, *Lab Chip* **2020**, 20, 285–295.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ(ε-КАПРОЛАКТОНА) ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЙОДА

Хавпачев М.А.^{1,2}, Трофимчук Е.С.¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова

²ИСПИМ им. Н.С. Ениколопова РАН
mukhamed_hav@mail.ru

Поиск методов проведения контролируемого разложения полимерных материалов в прогнозируемые сроки представляет собой важную задачу. Один из используемых подходов – введение в полимер веществ, влияющих на скорость деструкции.

В настоящей работе проведено исследование по влиянию йода на процессы деградации поли(ε-капролактона) (ПКЛ), который широко используется в биомедицинских изделиях и характеризуется достаточно большими сроками разложения (до 5 лет). В качестве объектов использовали частично кристаллические изотропные волокна ПКЛ (толщина 780 мкм), которые выдерживали в 10%-ном этанольном растворе йода или в парах йода в течение 3÷24 ч. Часть волокон предварительно были выдержаны в 1%-ном спиртовом растворе ингибитора цепных реакций, протекающих по свободнорадикальному механизму – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО). Подобная обработка позволила получить образцы, содержащие 0.4 мас. % ТЕМПО. Установлено, что при действии паров йода в присутствии кислорода воздуха интенсивная деструкция ПКЛ происходит по свободнорадикальному механизму, что подтверждается результатами ГПХ-исследования с участием волокон, содержащих ТЕМПО.

Таблица. Молекулярно-массовые характеристики, определенные методом ГПХ, для исходного (ненаполненного) ПКЛ волокна и содержащего 0.4 мас. % ТЕМПО после выдерживания в парах йода.

Образец	Время выдерживания, ч	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Исходное (изотропное) ПКЛ волокно	-	48.8	107.6	2.2
	12	3.6	51.5	14.3
ПКЛ волокно с ТЕМПО	12	13.2	69.3	5.3

В этанольном растворе йода данные ¹H-ЯМР указывают на дополнительный вклад реакций кислотного гидролиза и алкоголиза в деструкцию (сигналы в области 4.12 (2H, квартет) и 1.25 м.д. (3H, триплет)).

Полученные результаты указывают на перспективы использования молекулярного йода в качестве эффективного регулятора скорости разложения алифатических полиэфиров и создания биоактивных материалов с варьируемыми сроками разложения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 18-29-17016.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЫХ МИКРОГЕЛЕЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Анахов М.В., Гумеров Р.А., Потемкин И.И.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия
anakhov@polly.phys.msu.ru*

Микрогелями называют макромолекулярные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Проницаемая структура микрогелей позволяет им поглощать различные вещества внутрь своего объема. Как правило, поглощение происходит за счет электростатического притяжения между гостевыми молекулами и заряженными группами коллоидной сетки. Однако, в нашей предыдущей работе было продемонстрировано, что микрогели, помещенные в асимметричную смесь несовместимых жидкостей типа вода/масло (для определенности будем считать, что концентрация масла мала), способны аккумулировать масло внутри своего объема без какого-либо физического притяжения [1]. Причиной поглощения в данном случае является несовместимость между молекулами жидкостей, взаимодействие между которыми при поглощении экранируется сегментами микрогеля.

В работе [1] эффект селективного поглощения масла был продемонстрирован для микрогелей с регулярной архитектурой. Однако, строение микрогеля может изменить его абсорбционное поведение. В частности, интерес представляют микрогели, имеющие внутри полость, заполненную растворителем. Можно ожидать, что наличие полости повысит объем поглощаемой жидкости.

В данной работе с помощью компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц было изучено селективное поглощение масла полыми микрогелями из асимметричной смеси несовместимых жидкостей (воды и масла). Для одиночных микрогелей было продемонстрировано, что наличие в них полости приводит к существованию двух основных режимов поглощения: оболочкой и полостью. Также обнаружено, что при поглощении может происходить сильная деформация полый коллоидной сетки. При этом степень деформации определяется жесткостью сетки, которая зависит от степени сшивки и размера полости. Более того, показано, что емкость полых микрогелей может значительно превышать емкость микрогелей с регулярной архитектурой. Наконец, моделирование ансамблей микрогелей позволило показать, что наличие полости подавляет агрегацию частиц, содержащих поглощенное масло. Результаты нашего исследования открывают новые перспективы применения полых микрогелей. Так, способность к деформации может быть использована для создания анизотропных частиц на основе полых микрогелей. Кроме того, благодаря большей емкости, полые коллоидные сетки могут стать основой для эффективных систем очистки воды.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-73-30013. Моделирование проводилось на оборудовании центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Anakhov MV, Gumerov RA, Richtering W, Pich A, Potemkin II, *ACS Macro Lett.*, **2020**, V.9(5), P.736.

SYNTHESIS OF ANISOTROPIC MAGNETIC NANOPARTICLES FOR USE IN POLYMER COMPOSITES

Kessel D.E.,¹ Shibaev A.V.,¹ Shvets P.V.,² Kamyshinsky R.A.,^{3,4} Orekhov A.S.,^{3,4} Abramchuk S.S.,¹ Khokhlov A.R.,⁵ Philippova O.E.¹

¹Physics Department, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

²REC “Functional Nanomaterials”, Immanuel Kant Baltic Federal University, 236041 Kaliningrad, Russia

³National Research Centre “Kurchatov Institute”, 123182 Moscow, Russia

⁴Moscow Institute of Physics & Technology, 141700 Dolgoprudny, Russia

⁵Institute of Advanced Energy Related Nanomaterials, Ulm University, 89069 Ulm, Germany
e-mail: phil@polly.phys.msu.ru

Over the past few years, much attention has been paid to the synthesis and study of magnetic nanoparticles. They can be used in many different applications, such as targeted drug delivery, hyperthermia for the treatment of cancer, magnetic resonance imaging (MRI), and the preparation of polymer materials with magnetic properties. In many of these applications, nanoparticles of anisotropic, in particular, cylindrical, shape have a great advantage over spherical particles of the same volume, since they have higher magnetization and can be used to impart anisotropic properties to materials. Of particular interest are nanoparticles of iron oxides and cobalt ferrite, since they are cheap and have high saturation magnetization. The aim of this work is to synthesize cylindrical magnetic nanoparticles of iron oxide (Fe₃O₄) and cobalt ferrite (CoFe₂O₄) and to study their structure and properties.

Rod-like iron oxide and cobalt ferrite nanoparticles were obtained by reverse co-precipitation method by using a constant magnetic field as a “template” for anisotropic growth. HR-TEM images of the synthesized nanoparticles were obtained, which show that they are monocrystalline and have no preferential orientation of crystal axes along the rod direction. A mechanism for the formation of cylindrical nanoparticles in a magnetic field was proposed [1], which proceeds in two steps: 1) formation of small (several nm in size) spherical nanoparticles at the initial stage of the reaction, 2) their self-assembly in the magnetic field and fusion into rods. It was shown that cobalt ferrite nanoparticles show better magnetic properties than iron oxide species with the same morphology.

Rodlike nanoparticles obtained by the assistance of magnetic field can be used to create polymer composites or gels that can be manipulated by magnetic field [2].

Acknowledgement

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-53-76007 ERA_a.

References

- [1] Shibaev AV, Shvets PV, Kessel DE, Kamyshinsky RA, Orekhov AS, Abramchuk SS, Khokhlov AR, Philippova OE. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2020**, V.11, P.1230-1241.
- [2] Shibaev AV, Smirnova ME, Kessel DE, Bedin SA, Razumovskaya IV, Philippova OE. *Nanomaterials*, **2021**, V.11, P.1721

ВЫСОКОМОДУЛЬНЫЕ ВОЛОКНА ИЗ СЛАБОЗАЦЕПЛЕННОГО СВМПЭ: ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Петров А.И. Рудяк В.Ю., Кос П.И., Чертович А.В.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет
Лаборатория микроструктурированных полимерных систем
petrov.ai15@physics.msu.ru*

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – один из важнейших материалов для производства высокопрочных ориентированных волокон. Одним из перспективных методов синтеза СВМПЭ является гомогенная контролируемая полимеризация в плохом растворителе ниже температуры кристаллизации полиэтилена. Используя крупномасштабное компьютерное моделирование и методы теоретической физики полимеров, мы показали, что скорость полимеризации и концентрация инициаторов напрямую влияют на плотность межмолекулярных зацеплений в СВМПЭ [1]. Чем меньше концентрация инициаторов, тем меньше плотность зацеплений в образце СВМПЭ после синтеза. Также мы предсказали наличие оптимальной скорости полимеризации, при которой плотность зацеплений в синтезированном образце СВМПЭ становится минимальной.

Плотность зацеплений, в свою очередь, напрямую влияет на степень вытяжки СВМПЭ в ориентированное волокно. Результаты компьютерного моделирования и разработанная нами аналитическая теория показывает, что максимальная степень вытяжки волокна, после которой происходит его разрыв, равна длине зацеплений в недеформированном образце СВМПЭ в степени $2/3$: $\lambda_{max} = N_e^{2/3}$. Мы показали, что, при равной приложенной силе, волокно СВМПЭ с большей длиной зацеплений является более ориентированным.

Таким образом, понижение концентрации инициаторов и выбор оптимальной скорости реакции приводит к повышению длины зацеплений в синтезированном образце СВМПЭ и, как следствие, приводит к более лёгкому получению ориентированного волокна. Иными словами, наша работа демонстрирует наличие эффекта «памяти» в материале СВМПЭ: мы обнаружили, что механические свойства волокна напрямую контролируются условиями синтеза СВМПЭ. Разработанная компьютерная и аналитическая модель может помочь усовершенствовать процесс изготовления ориентированных волокон и сделать его более дешёвым и экологичным.

Благодарность

Исследование проведено при поддержке гранта РФФИ номер 18-03-01087 и гранта фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» номер 19-2-6-44-1.

Ссылки

[1] Artem Petrov, Vladimir Rudyak, Pavel Kos, and Alexander Chertovich. *Macromolecules* 53.16 (2020): 6796–6808.

СИНТЕЗ НОВЫХ УДЛИНИТЕЛЕЙ ЦЕПИ ДЛЯ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМЫХ СШИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Пономарева П.Ф., Платонова Е. О, Полежаев А. В.

МИЦ «Композиты России»

Лаборатория «Функциональные композиционные материалы»

p.f.ponomareva@gmail.com

Мировое производство полиуретанов (ПУ) оценивается в несколько десятков тысяч тонн в год. Это связано с их широким применением для получения пластиков, пен, покрытий и клеев. Большинство таких материалов не перерабатывается, а утилизируется путем захоронения или сжигания, что создает серьезные экологические риски. Таким образом, в химии полимеров широко распространена тенденция к синтезу ПУ, способных ко вторичной переработке. Одним из методов их создания является введение связей, способных к обратимому расщеплению. Например, по реакции Дильса-Альдера (ДА) – это термически инициируемое $[4 + 2]$ циклоприсоединение с участием диена и диенофила. В качестве реагентов часто применяются фураны и малеимиды, получаемые из биовозобновляемого сырья.

В данной работе представлен синтетический метод получения новых удлинителей цепи с различным количеством фурановых групп (рис.1) и форполимера на основе трехфурилдиола. Посредством ДА-реакции был получен ряд сшитых полиуретанов с различным содержанием бисмалеимида. Исследована их структура, механические и термические свойства, а также способность к переработке.

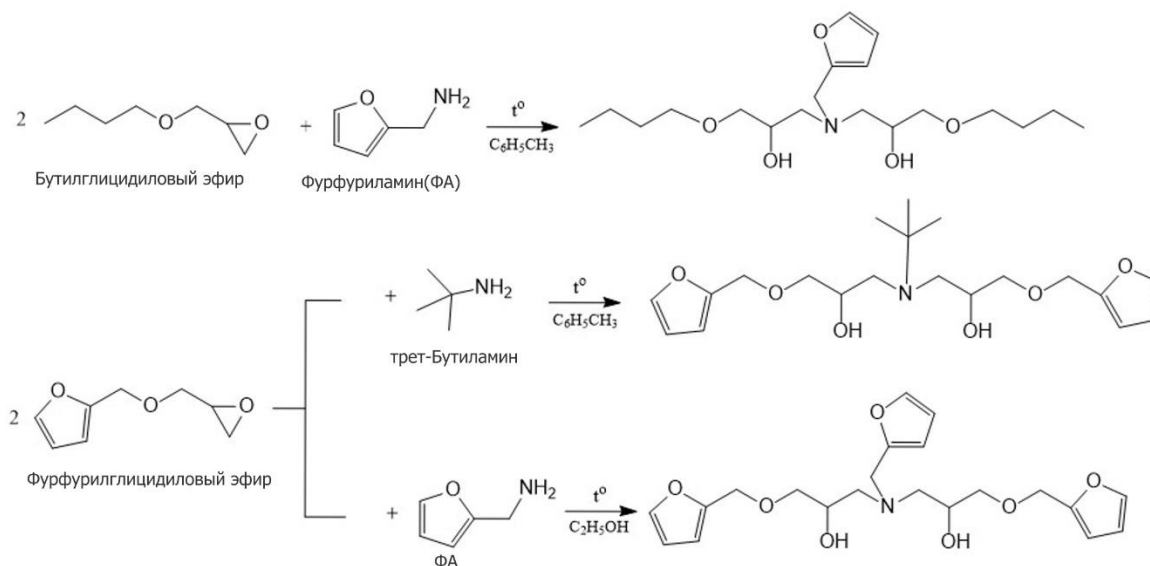


Рис. 1. Схема синтеза удлинителей цепи

Благодарность

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-18036). Спектры ЯМР зарегистрированы в центре коллективного пользования ИНЭОС РАН. Благодарим Центр Национальной технологической инициативы (НТИ) «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» за инфраструктуру для механических экспериментов.

КИНЕТИКА ДИФФУЗИИ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В ПММА И ПЛА В СРЕДЕ scCO_2

Попова А.А.¹, Громов О.И.¹, Костенко М.О.², Паренаго О.О.², Голубева Е.Н.¹

¹Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Кафедра химической кинетики, «Центр сверхкритических флюидов»

nas.popova.04.@gmail.com

Метод спинового зонда, подразумевающий введение стабильных парамагнитных частиц в исследуемый объект, широко применяется для изучения свойств различных систем, и позволяет получать информацию о характере локального окружения допантов, их подвижности, идентифицировать локальное концентрирование. Таким образом, появляется возможность изучать закономерности процессов пластификации и импрегнации полимерных систем в среде сверхкритического CO_2 (scCO_2). Доклад посвящен измерению коэффициентов диффузии спинового зонда TEMPONE (4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) в тройных системах допант-полимер- scCO_2 с использованием оригинальной установки для *in situ* регистрации спектров ЭПР. Из кинетических кривых нами были определены коэффициенты трансляционной диффузии стабильного нитроксильного радикала в полиметилметакрилате (ПММА) и поли-(D,L)-лактиде (ПЛА). В случае ПЛА результаты были подтверждены методом концентрационного уширения линий в спектрах ЭПР.

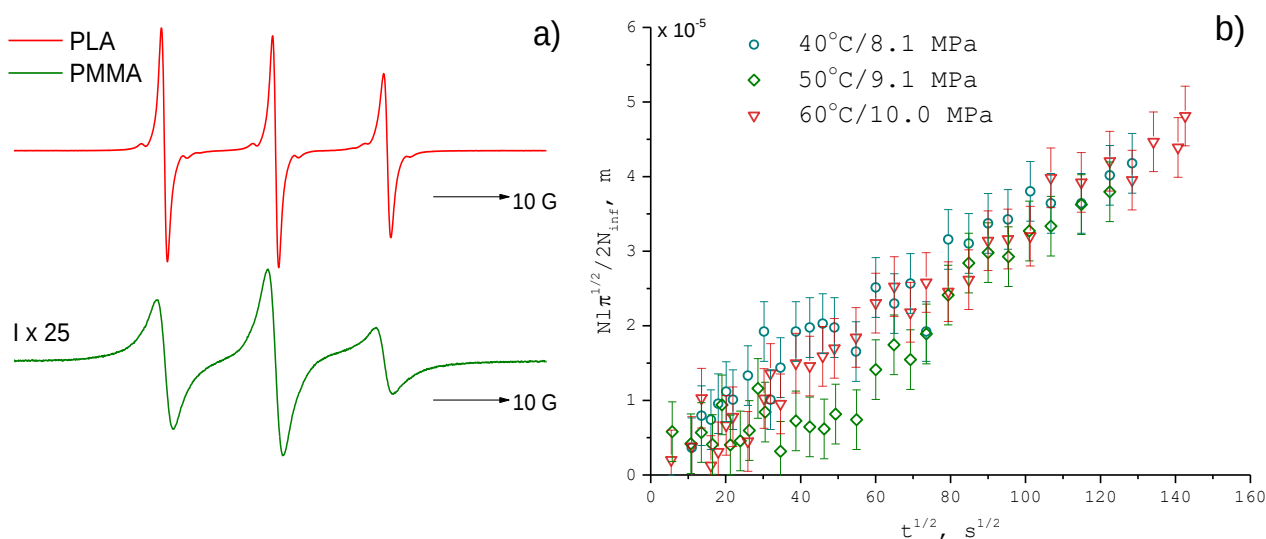


Рис. 1. а) Спектры ЭПР TEMPONE в ПЛА и ПММА в среде scCO_2 б) Количество спинового зонда TEMPONE в образце ПММА в scCO_2 в зависимости от времени

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-06059).

Ссылки

[1] Gromov OI, Kostenko MO, Petrunin AV, Popova AA, Parenago OO, Minaev NV, Golubeva EN, Melnikov MY, *Polymers*, **2021**, V. 13, P. 3059.

СОЗДАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Соловей А. Р., Копнов А.Ю., Чаплыгин Д.К.

Студентка 2 курса специалитета химического факультета МГУ

Кафедра высокомолекулярных соединений

Лаборатория структуры и механики полимеров

e-mail: arina.solovey.2002@mail.ru

Создание фотоактивных гибридных органо-неорганических наноконпозиционных материалов (ГОННМ) и разработка на их основе современных высокочувствительных химических и биологических сенсоров, способных к регистрации различного рода компонентов, представляет собой актуальное направление современного материаловедения, что обусловлено необходимостью экологического мониторинга окружающей среды, условий безопасной жизнедеятельности человека, контроля технологических процессов и пр.

В работе описан новый подход в создании стабильных фотоактивных материалов на основе мезопористых матриц полиэтилена, полученных при деформировании в присутствии физически активных жидких сред по механизму крейзинга. Квантовые точки (КТ) CdS с размерами 3 нм синтезированы методом высокотемпературного синтеза из олеата кадмия, молекулярной серы и триоктилфосфина. Для введения КТ в полимерные матрицы использовали коллоидный раствор КТ в гептане. Разработан новый экологически безопасный метод введения КТ в мезопористые полимерные матрицы на основе ПЭВП методом силового и пассивного влажного импрегнирования при использовании бифазных эмульсий типа масло-в-воде с высоким содержанием воды. Методами оптической и трансмиссионной электронной микроскопии исследован характер распределения КТ в полимерной матрице, определен средний размер КТ в матрице (3 нм), доказано, что введенные КТ однородно распределены в наноструктурированной полимерной матрице. Исследованы фотоактивные свойства полученных ГОННМ. Показано, что спектральный отклик полученных ГОННМ на основе КТ и мезопористых матриц полиэтилена полностью совпадает со спектральным откликом раствора КТ. Установлено, что полученные ГОННМ обладают сенсорными свойствами, основанными на явлении тушения флуоресценции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-13-00178.

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИЭТИЛЕН-КРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Фомин Е.О.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: evgeniy_fomin_2000@bk.ru*

Нанокomпозиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы и неорганического наполнителя, находят все большее применение во многих областях. Введение наночастиц в полимеры позволяет изменять их физико-химические свойства (термостабильность, жесткость, электропроводность и т.д.). Часто используемым наполнителем является диоксид кремния, благодаря своей экологичности и низкой стоимости. Известно, что термическая стабильность полимеров может быть улучшена введением наночастиц неорганической природы [1].

В настоящей работе были получены кремнеземсодержащие нанокomпозиты на основе матрицы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Наряду с известными способами получения композиционных материалов (смешение в расплаве или растворе, путем синтеза наполнителя и/или полимера в присутствии второго компонента), интерес представляет использование явления крейзинга. В основе метода лежит способность частично кристаллических полимеров, для которых характерно значительное различие механических свойств аморфной и кристаллической фаз, деформироваться в процессе одноосного растяжения в присутствии физически активных сред (алифатические спирты, предельные углеводороды) по механизму межкристаллитного крейзинга. В этом случае происходит формирование высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры, в которой *in situ* можно проводить синтез фазы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В этой работе проведено исследование влияния пористой структуры, созданной по механизму крейзинга, и концентрации введенных частиц диоксида кремния на процессы термического окисления и разложения ПЭВП. Было показано, что введение SiO_2 в матрицу полимера приводит к уменьшению скорости процесса термоокислительной деструкции и увеличению его температурного интервала. Используя методы FWO, KAS и Коутса-Редферна, определили энергии активации каждой стадии процессов термоокисления и пиролиза для структурно различных образцов на основе ПЭВП. В случае термоокислительной деструкции зависимость энергии активации от степени протекания реакции оказалась сложной и описывалась 4 стадиями процесса. При пиролизе энергия активации оставалась практически постоянной на всех степенях протекания процесса.

С помощью расчёта энергии активации для различных моделей и на основании полученных результатов были предложены наиболее вероятные механизмы термодеструкции образцов. Обнаружено, что для композита ПЭВП- SiO_2 на первой стадии термоокисления лимитирующую роль играют процессы, описываемые механизмами протекания химических реакций на границе раздела фаз.

Ссылки

1. H. Wang, P. Xu, W. Zhong, L. Shen, Q. Du. Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities. // *Polym. Degrad. Stab.* V. 87. 2005. P. 319-327.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАБУХАНИЯ, КОЛЛАПСА И ЖК УПОРЯДОЧЕНИЯ МИКРОГЕЛЕЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ В РАСТВОРЕ

Жолудев С.И.,¹ Ларина А.А.,¹ Гумеров Р.А.,¹ Потемкин И.И.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия

Лаборатория теории полимерных систем и «мягких сред»

Email: zholudev@polly.phys.msu.ru

Полимерные микрогели – макромолекулярные объекты, представляющие собой набухшую в растворителе полимерную сетку, полученную соединением линейных цепей поперечными сшивками. Отличительной особенностью микрогелей является их высокая чувствительность к внешним воздействиям, таким как температура и уровень pH, которая проявляется в виде сильного изменения объема (набухания или коллапса). В то время как поведение микрогелей сферической формы хорошо изучено, научный интерес представляют сетки цилиндрической формы, синтез которых стал возможен совсем недавно [1]. Ввиду анизотропии формы, в растворах цилиндрических микрогелей возможно возникновение квазижидкокристаллического упорядочения, параметр порядка которого может изменяться посредством набухания или коллапса частиц. Данная особенность может иметь важное прикладное значение, и таким образом несферические микрогели могут служить основой для создания функциональных систем в медицине и технике, таких как матрицы для направленного роста биологической ткани [2], плёнки с изменяющимся цветом и проницаемостью, и т.д.

В первой части работы были изучены одиночные микрогели цилиндрической формы в растворе методом диссипативной динамики частиц. Исследовалось влияние начальных параметров модели: длины субцепи, соотношения сторон, массы - на коллапс цилиндрического микрогеля в растворе, на его структуру. Было показано, что в растворе в зависимости от параметров может наблюдаться одна из трёх форм цилиндрического микрогеля: цилиндр, капсула, шарообразная. При этом характер коллапса оказался зависимым от всех параметров модели: было установлено, что самоподобный коллапс (сохранение цилиндрической формы для любого параметра взаимодействия полимера и растворителя из рассматриваемого диапазона) соответствует модели с наименьшей длиной субцепи, слабовыраженной анизотропией и большей массой.

Также проведено исследование поведения ансамбля цилиндрических микрогелей в растворе. На примере сжатия ячейки, содержащей нескольких микрогелей одной архитектуры, была продемонстрирована возможность возникновения жидкокристаллического упорядочения цилиндрических микрогелей в растворе. Показано, как зависит параметр порядка от сродства полимера и растворителя.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-73-30013. Моделирование проводилось на суперкомпьютере Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского государственного университета.

Ссылки

- [1] A. J. D. Krüger, J. Köhler, S. Cichosz, J.C. Rose, D.B. Gehlen, T. Haraszti, M. Möller, L. DeLaporte A Catalyst-Free, Temperature Controlled Gelation System for in-Mold Fabrication of Microgels // *Chem. Commun.*, **2018**, V. 54, P. 6943–6946.
- [2] J. C. Rose, M. Cámara-Torres, K. Rahimi, J. Köhler, M. Möller, L. De Laporte Nerve Cells Decide to Orient inside an Injectable Hydrogel with Minimal Structural Guidance // *Nano Lett.*, **2017**, V.17, P. 3782–3791.

ВЯЗКОУПРУГИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СЕТКИ С ФИЗИЧЕСКИМИ СШИВКАМИ

Шишханова К.Б., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

МГУ имени М.В.Ломоносова

Лаборатория ассоциирующих полимеров и коллоидных систем

kamilotik99@mail.ru

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в водном растворе могут агрегировать в мицеллы различной формы. При добавлении соли в водный раствор ионного ПАВ с относительно длинной гидрофобной частью получают длинные цилиндрические (червеобразные) мицеллы. Полуразбавленные растворы червеобразных мицелл ведут себя подобно растворам переплетенных линейных полимеров и проявляют вязкоупругие реологические свойства. Поэтому для описания свойств растворов червеобразных мицелл используют подходы, разработанные для полимерных систем [1]. Такие ПАВ используют как загустители в косметике, бытовой химии, нефтедобыче. Но для некоторых практических применений растворы имеют не достаточно высокие значения реологических характеристик.

Для увеличения вязкоупругих свойств мицеллярных растворов существуют различные подходы, и одним из них является добавление в систему наночастиц, которые выступают в качестве сшивок [2]. В литературе изучено влияние сферических наночастиц, например, оксида кремния и магнитных частиц. В данной работе мы исследуем совместные системы мицеллярных цепей катионного ПАВ ЭГАХ и природных нанотрубок глины галлуазит. За счет того, что внутренняя и внешняя поверхности галлуазита имеют различное строение, и соответственно отличаются физические свойства, их применяют в качестве наноконтейнеров с пролонгированным выходом [3]. Таким образом, добавление нанотрубок в раствор червеобразных мицелл ПАВ может не только улучшить вязкоупругие характеристики систем, но и привнести в систему новые свойства.

Методами реометрии, термогравиметрии, криогенной электронной микроскопии показано, что нанотрубки встраиваются в мицеллярную сетку ПАВ в виде физических сшивок, и увеличивают вязкоупругие характеристики сеток на порядки. Изучены изменения свойств и структуры совместных систем. Впервые было показано, что, варьируя заряд на поверхности нанотрубок, можно управлять взаимодействием с противоположно заряженным ПАВ и менять реологические свойства сеток.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-03-00879а.

Ссылки

[1] Khatory A. , Kern F., Lequeux F. , *Langmuir*, **1993**, V.9, P.933-939.

[2] Philippova O.E., Molchanov V.S., *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.* **2019**, V.43. P.52–62.

[3] Lvov Y., Abdullayev E., *Prog. Polym. Sci.* **2013**, V.38, P.1690–1719.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЕРМЕНТОВ НА РАСПАД МИКРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ИОНАМИ Ca^{2+} и Mg^{2+}

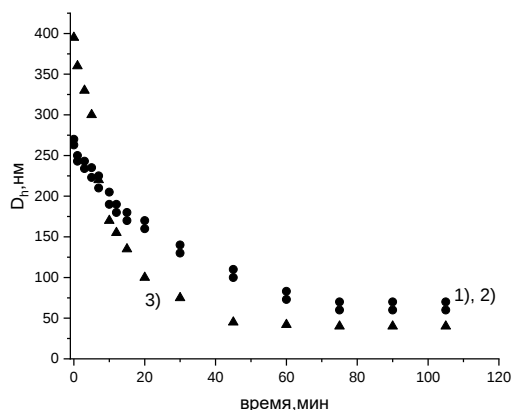
Лукманова А.Р., Спиридонов В.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

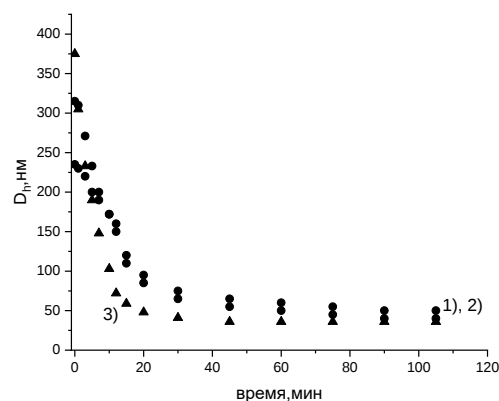
lukmanovaalina@mail.ru

Целью данной работы является исследование влияния ферментов альгинат-лиазы и гиалуронидазы на распад микрогелей на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированных ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

С этой целью были получены образцы микрогелей с различным содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Действие ферментов на микрогели было изучено методом динамического рассеяния света; процесс ферментативного распада микрогелей проводился в физиологической среде при 37°C . Получены зависимости гидродинамического диаметра исследуемых микрогелей в присутствии ферментов от времени (

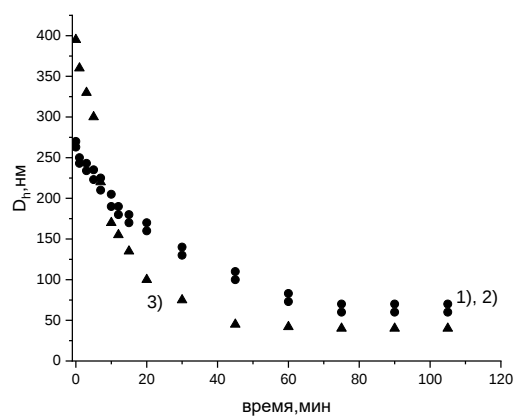


А)

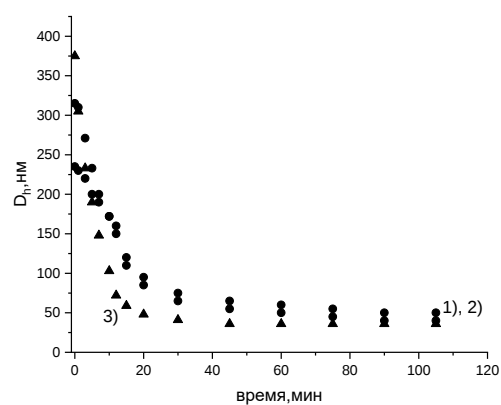


В)

Рисунок 1). Установлено, что процесс ферментативного распада альгинат-содержащих микрогелей происходит как под действием альгинат-лиазы, так и под действием гиалуронидазы. Полученные результаты указывают на то, что происходит уменьшение размера частиц и впоследствии выход на предел, который, в свою очередь, свидетельствует о неполном разрушении микрогелей. При этом оба фермента расщепляют исследуемые микрогели до смеси, содержащей фрагменты микрогелей, размер которых составляет в среднем 45 нм, и продукты их ферментативного распада в виде



В)



В)

Рисунок 1. Зависимость диаметров эффективных гидродинамических сфер (D_h) альгинат-содержащих микрогелей (Alg-Ca-10/1 (1), Alg-Ca-7/1 (2), Alg-Na (3), концентрация микрогелей 0,1 мг/1 мл) от времени в присутствии ферментов (концентрация 1 мкг/1 мл); $T = 37^\circ\text{C}$, буфер Трис ($\text{pH} = 7,0$)
 А) Влияние Альгинат-лиазы; В) Влияние гиалуронидазы.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ВНЕШНИМ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ БЛОКОМ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ковалев Д.М., Кравченко В.С., Потемкин И.И.

МГУ имени М. В. Ломоносова, физический факультет, Москва Россия
kovalev.daniil.kdm@yandex.ru

Гребнеобразные сополимеры представляют собой хорошо известный тип разветвленных макромолекул, состоящих из множества боковых цепей, привитых к полимеру с линейной основной цепью. Конформация таких макромолекул в первую очередь определяется количеством привитых цепей (плотностью пришивки), а также их длиной по отношению к длине основной цепи. Кроме того, локальная форма макромолекул очень чувствительна к взаимодействиям между мономерными звеньями и окружающей средой, и как следствие при определенных условиях подобные молекулы способны самособираться в такие агрегаты как мицеллы или везикулы. Это свойство может быть использовано в различных приложениях, в частности в адресной доставке лекарств [1].

С помощью методов молекулярной динамики в данной работе было исследовано как поведение одиночных гребнеобразных диблок-сополимеров с внешним чувствительным блоком, так и их самосборка в растворе. Моделирование проводилось для молекул с различной плотностью пришивки и для различных композиций боковых цепей. Была показана разница в коллапсе одиночных цепей и форме агрегатов, образующихся в растворах данных макромолекул.

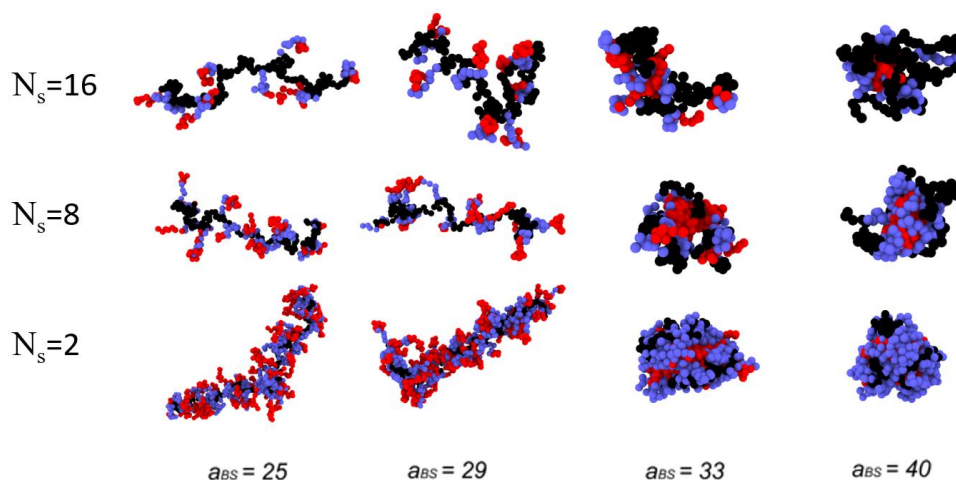


Рис. 1. Моментальные снимки гребнеобразных диблок-сополимеров для различной частоты пришивки (N_s) при различных значениях параметра взаимодействия гидрофобных участков с растворителем(a_{bs}).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ, проекты № 20-53-12036 и 20-53-12023. Моделирование производилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Rustam A. Gumerov & Igor I. Potemkin *Colloid and Polymer Science*, 2021, V. 299, P 407–418.

OSTE+ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МЕРКАПТОСИЛАНЫ

Пучнин К.В., Рязанцев Д.В., Кузнецов А.Е.

НПК ТЦ
НИЛ ИБН
puchninkv@yandex.ru

В последние годы набирает популярность использование для целей создания микрофлюидных систем и корпусирования нестехиометрических тиол-ен полимеров (off-stoichiometry thiol-ene, OSTE). Благодаря исключительным характеристикам OSTE полимеров, микрочипы на их основе обладают повышенной стойкостью к растворителям, уникальной оптической прозрачностью и имеют легкий и быстрый процесс производства.[1]

Одним из способов модификации OSTE полимеров является введение в их состав дополнительных функциональных групп, такие полимеры называют OSTE+ полимерами.[2] Самой распространённой модификацией OSTE+ полимеров является композиция с введёнными эпоксидными группами. Наличие эпоксидных групп позволяет создавать из таких полимеров многокомпонентные структуры. Сперва, посредством УФ-инициирования происходит реакция между тио- и винильными группами полимера, далее образцы нагревают, что приводит к раскрытию оксиранового цикла и взаимодействию его с функциональными группами полимера или поверхности,[3] в частности, с поверхностными ОН-группами оксида кремния, что приводит к закреплению OSTE+ полимера на поверхности.

Однако лучшими функциональными группами для иммобилизации на кремниевую поверхность являются силаны. В данной работе впервые были получены полимерные OSTE+ композиции, содержащие силановые группы. Для введения силановых групп был использован 3-меркаптопропилтриэтоксисилан (MS). Благодаря наличию в составе MS концевой тиольной группы происходит его взаимодействие с винильными группами мономера при УФ-инициированной полимеризации.

При дальнейшем нагреве полученного полимера с кремниевой подложкой происходит взаимодействие силановых групп с поверхностными ОН-группами оксида кремния, что приводит к образованию прочных ковалентных связей полимер-подложка. Полученные в данной работе полимерные композиции могут найти широкое применение в микроэлектронной технике.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00217, <https://rscf.ru/project/21-79-00217/>.

Ссылки

- [1] Hong T., Liu W., Lib M., Chen C., *Analyst*, **2019**, V. 144, P. 1492–1512.
- [2] Sandström N., Shafagh R.Z., Gylfason K.B., Haraldsson T. Wijngaart W., *J. Micromech. Microeng.* **2017**, V. 27, P. 124001.
- [3] Hoffmann C., Pereira Rosinha Grundtvig I., Thrane J., Garg N., Gernaey K.V., Pinelo M., Woodley J.M., Krühne U., Daugaard A.E., *Chem. Eng. J.*, **2018**, V. 332, P. 16–23.

ПОЛУЧЕНИЕ СИСТЕМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СУКЦИНИЛА ХИТОЗАНА

Мустакимов Р.А., Баунова М.В.

*БашГУ, химический факультет
robmust@mail.ru*

В последнее время все чаще в качестве основы пленочных материалов направленной доставки лекарств используют комплексы природных полимеров [1]. Данный факт связан с рядом преимуществ таких материалов: био- и гемосовместимость, способность к биодegradации и биоадгезии. Также преимуществом использования полимерных комплексов заключается в возможности управления процессом формирования материалов с заданным комплексом свойств за счет регулирования внешних условий их образования и соотношения исходных компонентов.

Весьма интересными и перспективными в этом аспекте представляются производные хитозана, в частности натриевая соль сукцинилата хитозана (СХТЗ). СХТЗ не токсичен, водорастворим и обладает биосовместимостью с тканями организма. Поэтому данный полимер является крайне перспективным в качестве основы материалов медицинского назначения.

Целью исследования является изучение закономерностей получения пленочного материала на основе сукцинилата хитозана и поливинилпирролидона, а также оценка его транспортных свойств на примере антибиотика цефалоспоринового ряда – цефазолина (ЦФЗ).

В ходе исследования спектроскопическими методами было выявлено, что в полимерных растворах смесей сукцинилата хитозана (СХТЗ) и поливинилпирролидона (ПВП) за счет водородных связей формируются надмолекулярные структуры, увеличивающие структурированность системы за счет образования полимерного комплекса. Данный факт также подтверждают реологические исследования. Начало формирования сетки зацеплений соответствует растворам с концентрацией СХТЗ 1,2 % мас. в случае индивидуального и чуть менее 1,0 % мас. в случае системы ПВП-СХТЗ.

При определенных мольных соотношениях исходных компонентов были сформированы пленочные материалы, которые послужили матрицей-носителем для лекарственного средства.

В ходе исследования транспортных свойств пленок можно сделать вывод о наличии псевдонормального типа диффузии лекарственного вещества в среду физиологического раствора. В случае СХТЗ высвобождение ЦФЗ из пленки происходит менее, чем за 24 часа. Для комплекса установление диффузионного равновесия наблюдается спустя 60 часов нахождения образца в среде физиологического раствора. Таким образом, использование полимерного комплекса СХТЗ-ПВП позволяет увеличивать время диффузии ЦФЗ в физиологический раствор по сравнению с пленкой индивидуального СХТЗ, следовательно, можно говорить о пролонгации действия ЦФЗ, включенного в полимерную матрицу СХТЗ-ПВП.

Работа подготовлена при поддержке гранта РФФИ, договор № 20-33-90069\20

Ссылки

[1] Albuquerque, Priscilla B. S., Coelho, Luana C. B. B., Teixeira, J. A., Carneiro-da-Cunha, M. G., Approaches in biotechnological applications of natural polymers. AIMS Molecular Science, 3(3), 2016, 386-425.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В БИФАЗНЫХ СРЕДАХ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Булат М.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова
bulat@polly.phys.msu.ru

Бифазные системы под высоким давлением, включающие суб- или сверхкритический неполярный CO_2 и вторую, полярную фазу – например, воду или этанол – открывают перед исследователями новые возможности в формировании и модификации широкого спектра различных полимерных материалов, а также создании композитов на их основе. Традиционные подходы с использованием смесей под высоким давлением направлены на сохранение гомогенности системы, что подразумевает присутствие небольших количеств жидкого полярного соразтворителя. Такие подходы были применены для решения широкого круга задач, включая задачи электрохимии, катализа, синтеза и модификации полимеров.

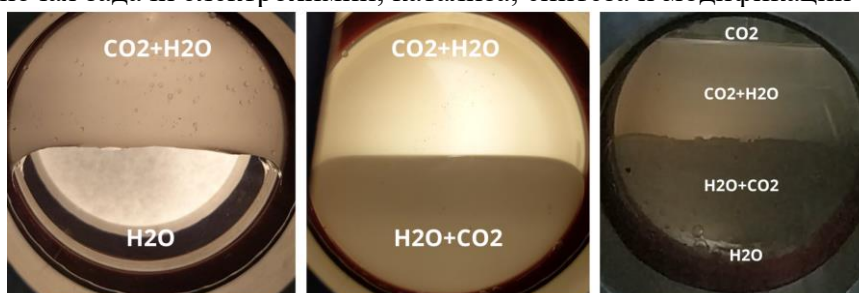


Рис. 1 Получение дисперсных систем в бифазных средах $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ под высоким давлением

Настоящая работа посвящена разработке альтернативного подхода — основанного на использовании фазоворазделенных бифазных сред под высоким давлением с **большим** содержанием полярной фазы, сопоставимым с количеством неполярной фазы. Такой подход расширяет возможности исследователя в плане управления параметрами растворителя и позволяет формировать в рамках одного реактора высокодисперсные структуры (без использования поверхностно-активных веществ и ультразвука), предоставляя дополнительные возможности для модификации полимеров. Устойчивость и дисперсность таких метастабильных состояний бифазных сред может модулироваться изменением температуры и давления CO_2 в реакторе, а также добавлением высокомолекулярных веществ, например – хитозана.

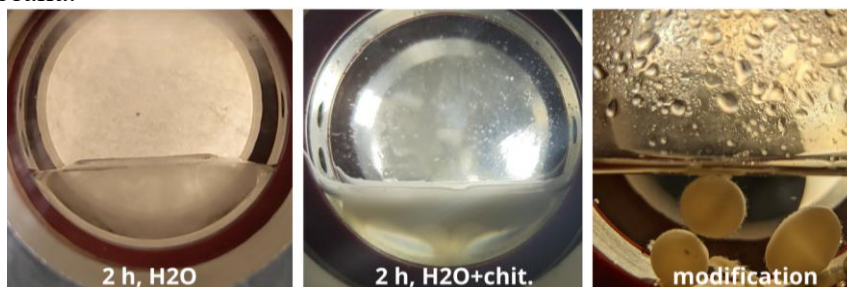


Рис.2 Анализ стабильности эмульсии в водной фазе бифазной системы $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ по прошествии 2 часов без и в присутствии хитозана. Модификация биополимера бактериальной целлюлозы в бифазной среде под высоким давлением.

Экологичность и чистота подхода, обусловленная тем, что при понижении давления и достижения нормальных условий, CO_2 переходит в газообразное состояние и самопроизвольно покидает как реактор, так и подлежащий обработке материал, обеспечивает высокую степень чистоты потенциально получаемых материалов и применимость подхода в области биомедицины.

КОЛЛОИДНОЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ РАЗНОИМЕННО ЗАРЯЖЕННЫХ ЛАТЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(1Н,1Н,5Н-ОКТАФТОРПЕНТИЛ МЕТАКРИЛАТА).

Голубков С.С.^{1,2}, Полежаев А.В.^{1,2}, Морозова С.М.¹

¹Институт Элементоорганических Соединений РАН, Москва, ул. Вавилова, 28.

²Московский Государственный Технический Университет им. Баумана, Москва, ул. Бауманская, 5/1
GolSerg97@yandex.ru

Экструзионная 3D печать функциональных полимеров это масштабируемая и недорогая технология для получения объектов со сложными формами. Мировой интерес к фторированным полимерам обусловлен их уникальными свойствами, такими как гидрофобность, низкий показатель преломления, оптическая прозрачность и др.. Однако, их низкая совместимость с алифатическими или ароматическими нефторированными полимерами затрудняет их применение в промышленности. Таким образом, разработка методов совмещения в одном материале фторсодержащих полимеров с распространенными в индустрии полимерами (полистирол, полэтилметакрилат) является перспективной темой. В данной работе мы описали метод получения коллоидных гелей на основе разноименно заряженных латексов, как оригинальный способ получения чернил для экструзионной 3D печати фторсодержащих материалов.

Методом эмульсионной полимеризации были синтезированы латексы с разным зарядом на основе 1Н,1Н,5Н-октафторпентил метакрилата (Flu), стирола (St) и этилметакрилата (EtMa). Заряд и размер частиц контролировался добавлением ПАВа и инициатора: 2-2-азо-бис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (V-50) и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) для положительно заряженных латексов и персульфат аммония (APS) с додецил сульфатом натрия (SDS) для отрицательно заряженных латексов (рис. 1).

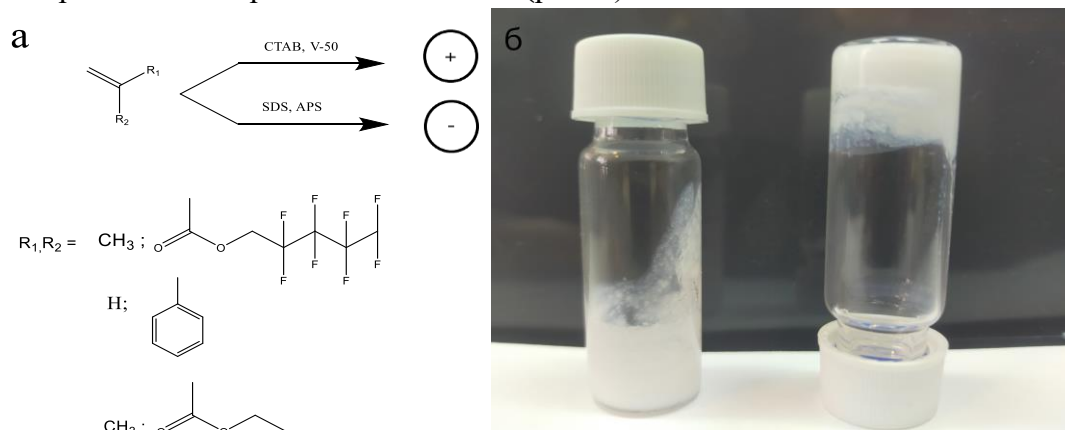


Рис. 1. а – схема синтеза латексов методом эмульсионной полимеризацией. б – Гель, образованный из 600 мкл. 10 масс. % EtMa⁺ и 120 мкл. 7 масс.% Flu⁻ при 20 оС.

Было показано, что отрицательно заряженный фторированный латекс образует гель с положительно заряженным латексом из этилметакрилата. Предполагается, что свойства материала можно будет регулировать соотношением компонентов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Проект 21-79-20113).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕЛЕООБРАЗОВАНИЯ ЦЕПЕЙ ТЕЛЕХЕЛИКОВ

Портнов И.В.^{1,2}, Потемкин И.И.¹

¹*МГУ, Физический факультет, Москва, ул. Ленинские Горы, 1, стр. 2, 119991*

²*ИЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28, 119334*

E-mail: portnov@polly.phys.msu.ru

Вопросу гелеобразования в растворах АВА телехеликов, где блоки А гидрофобны, а средняя часть В гидрофильна, посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ. Мицеллы, образованные в растворе АВА телехеликов состоят из плотного ядра, содержащего нерастворимые блоки А, и короны, состоящей из блоков В [1,2]. При увеличении температуры или концентрации АВА телехеликов в растворе увеличивается связанность или запутанность мицелл, что приводит к образованию полимерной сетки. Иными словами, в системе происходит золь-гель переход [3]. Критическая концентрация гелеобразования в системе АВА телехеликов зависит от размера и степени растворимости блоков А. Можно выделить четыре конформации полимерных цепей внутри структуры геля: мостики, петли, свободные цепи и цепи с одним свободным концом. Гелеобразование происходит в основном за счет конформаций типа мостик [4]. Помимо нейтральных существуют заряженные АВА телехелики с распределением заряженных групп вдоль растворимого блока В. Однако нет детальных исследований таких систем на предмет решения задачи гелеобразования и исследования внутренней структуры гелей.

Нами было проведено компьютерное моделирование как нейтральных, так и заряженных систем растворов АВА телехеликов. Моделирование проводилось при помощи метода молекулярной динамики частиц. Исследовалось влияние как концентрации полимерных цепей, так и изменение параметра растворимости концевых блоков А на гелеобразование в системе. Как для нейтральных, так и для заряженных АВА телехеликов была найдена критическая концентрация гелеобразования, причем, она больше в случае заряженных цепей. Варьируя параметр растворимости блока А, были найдены точки перехода золь-гель при различных концентрациях полимера в системе. В случае заряженных цепей точка перехода смещалась в сторону больших значений параметра нерастворимости. Был проведен детальный анализ конформаций цепей в конечных агрегатах. Показаны зависимости количества мостиков, петель, свободных цепей и цепей с одним свободным концом для разных концентраций, параметров растворимости и заряженности цепей.

Благодарность

Работа выполнена под научным руководством проф. Потемкина И.И. и при поддержке грантов РФФИ № 21-73-30013.

Ссылки

- [1]. Nguyen-Misra M., Mattice W.L. Micellization and Gelation of Symmetric Triblock Copolymers with Insoluble End Blocks // *Macromolecules*. **1995**. Vol. 28, № 5. P. 1444–1457.
- [2]. Semenov A.N., Joanny J.-F., Khokhlov A.R. Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity // *Macromolecules*. **1995**. Vol. 28, № 4. P. 1066–1075.
- [3]. Baljon A.R.C., Flynn D., Krawzsenek D. Numerical study of the gel transition in reversible associating polymers // *J. Chem. Phys.* **2007**. Vol. 126, № 4. P. 044907.
- [4]. Li S., Chen J., Xu D., Shi T. Topological constraints of network chains in telechelic associative polymer gels // *J. Chem. Phys.* **2015**. Vol. 143, № 24. P. 244902.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Авдеев Михаил Михайлович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Synthesis of thin polymer films on silica surface for the development of smart coatings with antiseptic properties
Балаченкова Светлана Евгеньевна Российский Технологический Университет МИРЭА, Институт Тонких Химических Технологий Дибензоциклобутил-диметилсилан как основа новых полимерных диэлектрических материалов
Иванова Татьяна Александровна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Микроструктура водных растворов термочувствительных графт-сополимеров N-изопропилакриламида с олиголактидом
Иванова Ольга Александровна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Введение нанобиоструктур в пористую матрицу полилактида
Квятковский Александр Львович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Синтез и свойства магнитных эластомеров с перестраиваемой эпоксидной матрицей
Мамаева Полина Владиславовна МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА С ПОЛИМЕРНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПРОИЗВОДНЫХ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА
Наджарьян Тимур Артёмович МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Моделирование отклика магнитоактивного эластомера на внешние стимулы в одночастичном приближении
Оспенников Александр Сергеевич МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет Взаимопроникающие сетки цилиндрических мицелл поверхностно-активного вещества и сшитого полимера
Петрова Туяра Валерьевна ИХФ РАН; МГТУ им. Н.Э.Баумана Адгезионная прочность в системе полимер с эффектом самовосстановления - стальное волокно, измеренная методом "pull-out"

Ситнов Николай Александрович МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Нанокompозиты на основе плёнок полиэтилена высокой плотности с поликапролактоном
Чаплыгин Денис Кириллович МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Создание гибридных органо-неорганических нанокompозиционных материалов типа «соль в пористой матрице» на основе мезоструктурированных полимерных матриц и хлорида кальция
Копнов Александр Юрьевич МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет Фотоактивные нанокompозиционные материалов на основе мезопористых полимерных матриц и флуоресцентных красителей
Катасонова Анастасия Павловна СПбГТИ(ТУ) Водорастворимые сополимеры, содержащие звенья аминсалициловой кислоты
Чеснокова Елена Борисовна СПбГТИ(ТУ) Новые водорастворимые сополимеры винилфосфоновой кислоты

SYNTHESIS OF THIN POLYMER FILMS ON SILICA SURFACE FOR THE DEVELOPMENT OF SMART COATINGS WITH ANTISEPTIC PROPERTIES

Avdeev M.M.^{1,2}, **Kosiachkin Ye.N.**², **Kornilaeva G.V.**³, **Liu W.J.**⁴, **Souza T.M.L.**⁵,
Gao G.F.^{6,7}, **Karamov E.V.**³, **Gorshkova Yu.E.**², **Shibaev A.V.**¹, **Philippova O.E.**¹

¹ Faculty of Physics, M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

³ Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology, Moscow, Russia

⁴ NHC Key Laboratory of Biosafety, National Institute for Viral Disease Control and Prevention, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing, China

⁵ Center of Technological Development in Health (CDTS)/National Institute of Science and Technology for Innovation on Neglected Population Diseases (INCT-IDPN), FIOCRUZ, Rio de Janeiro, Brazil

⁶ Key Laboratory of Pathogenic Microbiology & Immunology, Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

⁷ National Institute for Viral Disease Control and Prevention, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing, China

E-mail: avdeev@polly.phys.msu.ru

Polymer passivation on surfaces is one of the standard approaches for the development of polymer-based antimicrobial coatings [1], surface preparation for single-molecule studies (e.g. PALM [2], STORM [3], etc.), for the formation of coatings with ultralow friction [4], etc. Different types of polymers are used for this kind of procedures, when the substrate is seeded with a prepared polymer brush (“grafting to” technique) or when the synthesized macromolecule is initially attached to the surface (“grafting from” technique). In this study, we propose an alternative method of surface preparation: copolymerization of a water-soluble monomer acrylamide and TMSPMA (3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, “anchor”) chemically bonded to the surface. It is supposed that two types of monomers are equally involved in the radical polymerization, so, as a result, a nanolayer of an entangled polyacrylamide (PAM) network is attached to the silica surface. PAM is a sufficiently hydrophilic polymer, insensitive to salt additives, easily modifiable, and can potentially be used as antiseptic coatings via incorporation of surfactants. The objective of the study was to synthesize thin polymer coatings and to analyze their structure. Scattering length density profiles, thickness and roughness of dried polymer samples were obtained using X-ray reflectometry. Also, the surface of the samples was examined using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). It was shown that, by changing the external conditions during film formation, it is possible to control their structure. E.g., changing the temperature during film preparation allows varying the thickness of the coatings without significant change of their roughness. By Raman spectroscopy, the composition of the films was studied, and the formation of a PAM layer was proven.

Acknowledgement. The reported study was funded by RFBR, NSFC, and CNPq (BRICS research project 085-ChitoTarCoV; RFBR project No. 20-53-80005).

[1] Gao G. et al., *Biomacromolecules*, **2011**, V. 12, P. 3715–3727.

[2] Betzig E. et al., *Science*, **2006**, V. 313, P. 1642–1645.

[3] Van de Linde S. et al., *Nature Protocols*, **2011**, V. 6, P. 991–1009.

[4] Zhang J. et al., *RSC Adv.*, **2016**, V. 6, P. 21961–21968.

ДИБЕНЗОЦИКЛОБУТИЛ-ДИМЕТИЛСИЛАН КАК ОСНОВА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Балаченкова С.Е.,^{1,2} Лобанова А.В.^{1,2}, Адамов Г.Е.²

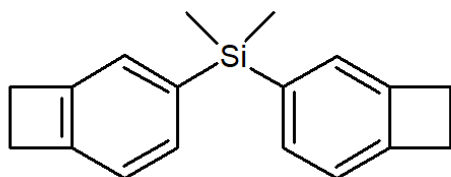
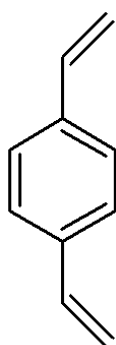
¹ РТУ МИРЭА, ИТХТ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

² АО ЦНИТИ «Техномаш», Москва, Россия

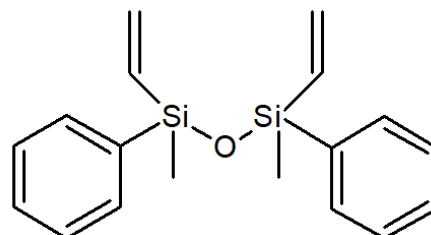
E-mail: balachenkovas@cnitit.ru

Одной из актуальных задач современной микроэлектроники является получение полимеров с низкой диэлектрической константой для применения в качестве изолирующих слоев в печатных платах. Одними из наиболее перспективных материалов такого рода являются производные бензоциклобутена (BCB). Это связано с тем, что BCB-содержащие полимеры обладают рядом уникальных свойств: низкой диэлектрической постоянной (~2,65), высокой термической стабильностью, химической инертностью и др. Одним из первых коммерчески успешных продуктов этого типа стал силоксановый полимер DVS-BCB, выпускаемый под маркой CYCLOTENE™ [1]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования других BCB-содержащих материалов, среди которых ранее синтезированный в АО «ЦНИТИ «Техномаш» ди(бицикло[4.2.0]окта-1(6),2,4-триен-3-ил)диметилсилан (дибензоциклобутил-диметилсилан, diBCB-DMS) [2].

Наиболее эффективно diBCB-DMS должен проявлять себя в сополимерах с соединениями, имеющими в структуре две винильные или аллильные группировки, способные к реакции Дильса-Альдера с циклобутеновыми кольцами фрагментов BCB. В рамках данной работы получены и исследованы сополимеры diBCB-DMS с 1,4-дивинилбензолом и 1,3-дивинил-1,3-дифенил-1,3-диметилсилоксаном [2] (di(BV/DP)-DMSO) при молярном соотношении компонентов 1:1. Для этого предварительно проведен синтез мономера di(BV/DP)-DMSO. Чистота синтезированных исходных соединений подтверждена методами ИК-спектроскопии и ЯМР. Исследование полученных полимеров проводилось методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлены оптимальные температурные режимы формирования полимерных композиционных материалов.



diBCB-DMS



di(BV/DP)-DMSO

1. <http://www.dow.com/cyclotene>
2. Konstantin S. Levchenko et al. Di(bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-3-yl)dimethylsilane // Molbank. – 2020. – 2020. – M1160.

МИКРОСТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С ОЛИГОЛАКТИДОМ

**Иванова Т.А.¹, Зубанова Е.М.¹, Голубева Е.Н.¹,
Костюк С.В.^{2,3}, Тимашев П.С.^{1,2,4}, Рочев Ю.А.^{2,5}**

1. МГУ имени М.В.Ломоносова, Центр сверхкритических флюидов
2. Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова
3. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ
4. ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
5. Центр функциональных биоматериалов, Национальный Университет Ирландии

Tatianaivanovamsu@gmail.com

Полимеры с нижней критической температурой растворимости (НКТР) при понижении температуры на несколько градусов ниже критической в водном растворе переходят из состояния компактной глобулы в состояние клубка. В случае полимерных сеток (гелей) переход характеризуется гидратацией, набуханием и увеличением физических размеров гидрогеля. Благодаря этим свойствам они являются перспективными материалами для применения в качестве систем доставки лекарств, тканевой инженерии, для изготовления подложек, на которых могут быть выращены клеточные структуры. За счет перехода «клубок-глобула» при понижении температуры может быть осуществлено мягкое открепление клеток с полимерной подложки, что позволяет сохранить межклеточные контакты, важные при выращивании клеточных культур.

Материал подложки для выращивания клеточных структур должен обладать высокой биосовместимостью для улучшения пролиферации клеток и низкой НКТР для улучшения открепления клеточных структур от подложки. Этим критериям, на наш взгляд, удовлетворяет термочувствительный графт-сополимер N-изопропилакриламида с олиголактидом (P(NIPAM-co-PLA)). Для определения температурных интервалов перехода «клубок-глобула» в растворах P(NIPAM-co-PLA), был применен метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спинового зонда. Преимуществом метода ЭПР является возможность описания изменений, происходящих с раствором на микроуровне а именно начало глобулообразования, определение НКТР, изменение подвижности зонда внутри глобулы в широком температурном интервале. P(NIPAM-co-PLA) с разным соотношением мономеров (97:3, 91:9, 83:17) растворяли в фосфатном буферном растворе (PBS, pH=7.4) совместно с амфифильным нитроксильным радикалом ТЕМРО. Спектры ЭПР регистрировали при температурах 276-363 К. Путем сравнения данных ЭПР с результатами, полученными методами турбидиметрии и ДСК показано, что процесс образования неоднородностей в растворах P(NIPAM-co-PLA) происходит в температурном интервале 276-363 К, поэтому его нельзя характеризовать только одной температурой перехода «клубок-глобула». В растворе P(NIPAM-co-PLA) (97:3) переход «клубок-глобула» происходит в более узком температурном интервале (302-306 К) по сравнению с сополимерами с большим содержанием PLA.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-02-00712).

ВВЕДЕНИЕ НАНОБИОСТРУКТУР В ПОРИСТУЮ МАТРИЦУ ПОЛИЛАКТИДА

Иванова О.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Лаборатория структуры полимеров

Olga12hf@gmail.com

Полилактид (ПЛ) – биоразлагаемый и биорезорбируемый полиэфир, активно используемый в медицине. Актуальной задачей является исследование структурно-модифицированных пленок ПЛ и разработка композиционных материалов на их основе. Ранее [1] было показано, что деформация аморфных и частично кристаллических пленок ПЛ по механизму крейзинга позволяет получать пористые матрицы различной структуры для последующего внедрения наполнителей непосредственно в поры полимера.

В последние годы идёт активная разработка наноконтейнеров для направленной доставки лекарств, в качестве которых могут выступать мицеллы и липосомы, которые затем иммобилизуют на поверхности твердых носителей. В работе в качестве подобного носителя предложено использовать нанопористые пленки ПЛ. Основная цель исследования заключалась в изучении возможностей введения наполненных мицелл и липосом в пористые матрицы ПЛ различной структуры и удержание их. Поскольку бислой является неустойчивым к механическому воздействию, была проведена модификация поверхности ПЛ слоем гидрофильного полимера, который обеспечивает более эффективную адсорбцию липосом. Обнаружено, что при выдерживании пористых плёнок ПЛ в водных растворах «+»-заряженных мицелл ПЛ-ПЭГ и ПЛ-NH₂ с различным мольным соотношением, происходит их адсорбция на поверхность плёнки. Предполагается, что сформированный слой должен обеспечить притяжение к нему противоположно заряженных липосом.

Методом оптической и флуоресцентной микроскопии (Рис.1) было показано, что мицеллы адсорбируются на поверхность пленки, и даже после многократного промывания водой не происходит их полного удаления, причем свечение от меченных родамином мицелл локализовано в крейзах полимерной матрицы. Развитие работы связано с определением условий адсорбции липосом с сохранением их целостности.

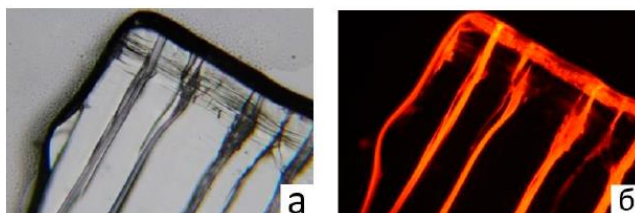


Рис. 1. Оптические микрофотографии пленки ПЛ, деформированной в 50%-ном водно-этанольном растворе на 80%, покрытой мечеными родамином мицеллами 70/30 после промывания водой в обычном режиме (а) и в флуоресцентном (б).

Благодарность. Автор благодарит Сыбачина А.В. за помощь в проведении эксперимента и интерпретации полученных данных.

Ссылки

[1] Trofimchuk ES, Efimov AV, Grokhovskaya TE, Nikonorova NI, Moskvina MA, Sedush NG, Dorovatovskii PV, Ivanova OA, Rukhlya EG, Volynskii AL, Chvalun SN, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **2017**, V.9, P.34325-34336.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С ПЕРЕСТРАИВАЕМОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ

А.Л. Квятковский,¹ А.И. Барабанова,² В.С. Молчанов,¹ О.Е. Филиппова,¹
А.Р. Хохлов³

¹ *Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия*

³ *Университет г. Ульм, Ульм, Германия*
e-mail: kvyatkovsky@polly.phys.msu.ru

Добавление магнитных наночастиц (НЧ) в сшитую полимерную матрицу с ковалентными связями, способными к обратимым реакциям межцепного обмена, позволяет создавать «умные» полимерные нанокомпозиты (ПНК) нового класса. Наличие перестраиваемой полимерной матрицы и магнитных свойств введенных в нее НЧ делает ПНК не только способными к сварке, переформованию и повторной переработке, но и восприимчивыми к действию магнитного поля.

В настоящей работе впервые сообщается о синтезе магнитных эластомеров с перестраиваемой эпоксидной матрицей (магнитные витримеры, МВ), о влиянии содержания НЧ и характера взаимодействия на межфазной границе НЧ/эпоксидная матрица на свойства и на способность МВ к сварке.

МВ синтезировали отверждением диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) в присутствии смеси двухосновных и трехосновных C18 жирных кислот, катализатора реакции межцепного обмена – ацетата цинка, немодифицированных, гидроксил- и ангидрид-модифицированных НЧ магнетита. Гидроксильные группы обеспечивают нековалентные взаимодействия (водородные связи), а ангидридные группы приводят к формированию ковалентных связей между НЧ и полимерной матрицей. Гидроксил-модифицированные НЧ представляют собой частицы магнетита, покрытые 3-4 нм оболочкой из SiO₂, с концентрацией ОН-групп 0.26 ммоль/г. Ангидридные группы вводили силилированием поверхностных ОН-групп в присутствии ангидрида 3-(этоксисилил)пропилянтраной кислоты.

Сравнительное исследование механических свойств МВ показало, что введение НЧ не только не мешает реорганизации топологии эпоксидной сетки, позволяющей сварку, повторную переработку и самозаживление МВ, но и делает полимерную матрицу более прочной. Добавление НЧ повышает также прочность сварных соединений двух образцов МВ. Как и ожидалось, образцы, содержащие ангидрид-модифицированные НЧ демонстрируют наиболее высокую эффективность сварки: нагрузка, которую нужно приложить для разрыва сварного соединения образцов МВ, содержащих 2 об. % ангидрид-модифицированных НЧ, составляет 11 Мпа, что превышает нагрузку (8.0 Мпа), которая требуется для разрыва сваренных «ненаполненных» образцов.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-76007 ЭРА_a).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА С ПОЛИМЕРНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПРОИЗВОДНЫХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Мамаева П.В., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Кафедра химической энзимологии

mamaevapolina@yahoo.com

На сегодняшний день остро стоит проблема борьбы с инфекционными заболеваниями, и одной из основных угроз является распространение туберкулеза. Для разработки лекарственных препаратов важное значение может иметь информация о физико-химическом механизме связывания антибактериального препарата левофлоксацина с носителями на основе хитозана и производных β -циклодекстрина, для которых показана возможность образования устойчивых комплексов «гость-хозяин» со многими антибактериальными препаратами.

Целью данной работы стало получение конъюгатов на основе хитозана и моно-(6-(гексаметилендиамин)-6-дезоксид)- β -циклодекстрина ($\text{NH}_2\text{-CD}$), (2-гидроксипропил)-бета-циклодекстрина (Hp-CD) – $\text{NH}_2\text{-CD-Chit}$ и Hp-CD-Chit соответственно, и определение констант диссоциации данных соединений и $\text{NH}_2\text{-CD}$ в качестве контрольного образца с левофлоксацином на основе ИК-спектроскопии Фурье в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, УФ-спектроскопии и флуоресценции.

Для изучения комплексообразования левофлоксацина с производными $\beta\text{-CD}$ в кислой среде были получены спектры растворов, содержащих лиганд ($\text{NH}_2\text{-CD}$, $\text{NH}_2\text{-CD-Chit}$, Hp-CD-Chit) в мольном избытке от 0 до 10. С целью расчета констант диссоциации полученные спектры линеаризовали в координатах Бенеша-Гильдебранда.

На основании полученных различными методами значений констант диссоциации комплексов (табл.) можно сделать вывод, что комплексообразование левофлоксацина с конъюгатом на основе амино-производного β -циклодекстрина и хитозана характеризуется наилучшим значением константы диссоциации.

Таблица. Значения констант диссоциации комплексов (моль/л) левофлоксацина с различными лигандами с лигандами $\text{NH}_2\text{-CD-Chit}$, Hp-CD-Chit , Hp-CD , полученные с использованием различных методов.

K_{dis}, M	Метод \ Лиганд	$\text{NH}_2\text{-CD-Chit}$	Hp-CD-Chit	Hp-CD
	УФ-спектроскопия	$(4,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 1,8) \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$
	Флуоресценция	$(1,25 \pm 0,80) \cdot 10^{-5}$	$(6,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
	ИК-спектроскопия	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	-	-

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №21-33-70035.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКЛИКА МАГНИТОАКТИВНОГО ЭЛАСТОМЕРА НА ВНЕШНИЕ СТИМУЛЫ В ОДНОЧАСТИЧНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Наджарьян Т.А.^{1,2}, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

¹ *Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1с2*

² *ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, ул. Вавилова, 28*

nadzharjjan.timur@physics.msu.ru

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – это полимерные композитные материалы, состоящие из упругой полимерной матрицы и диспергированных в ней частиц ферромагнетика. Используя магнитное поле, возможно реализовать движение частиц наполнителя в образце МАЭ и, тем самым, управлять внутренней структурой материала. Таким образом, реструктурирование наполнителя в МАЭ под действием магнитного поля позволяет регулировать отклик материала на механическую нагрузку, а также магнитное и электрическое поля.

Полное теоретическое исследование отклика МАЭ на внешние стимулы при различных условиях предполагает рассмотрение системы ферромагнитных частиц с магнитным взаимодействием, а также взаимодействием, распространяющимся через полимерную матрицу. Моделирование такой системы в трёхмерном пространстве является крайне ресурсоёмкой задачей. В связи с этим для упрощения описания отклика материала используется одночастичное приближение, в котором основное внимание уделяется отклику трёхмерной ячейки, содержащей одну частицу наполнителя.

Рассматриваются объекты различных форм и размеров, помещённые в ячейку нелинейной упругой среды. Эти объекты можно полагать отдельными частицами наполнителя или же плотными кластерами частиц, образованными под действием магнитного поля. В результате действия внешних сил частица/кластер смещается, а также может возникать деформация самой ячейки. Для моделирования используется метод конечных элементов. Изучаются зависимости механической энергии ячейки, а также распределений напряжения и деформации в объёме ячейки от геометрических параметров частиц наполнителя, их начального положения и концентрации наполнителя в материале. Отдельное внимание уделяется влиянию анизотропии формы частицы на поведение ячейки. Для симуляции различных распределений частиц в материале рассматриваются различные граничные условия для ячейки.

Полученные результаты могут быть использованы для описания отклика МАЭ на внешнюю нагрузку и магнитные поля при низких концентрациях ферромагнитного наполнителя.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-13-00340).

ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ СЕТКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И СШИТОГО ПОЛИМЕРА

Оспенников А.С.^{1,2}, Шибаетов А.В.¹, Куклин А.И.,² Филиппова О.Е.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия*

² *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия
E-mail: aleks-16-1999@mail.ru*

В последнее время на полимерные гели с высокой механической прочностью стали обращать все большее внимание за счет их уникальных свойств. Большой интерес представляют гели, которые состоят из двух или трех сеток с сильно отличающимися свойствами.

В литературе было предложено достаточно много сеток на основе двух или трех сшитых полимеров, но они не обладают способностью к быстрому восстановлению механических свойств. Перспективным является создание взаимопроникающих сеток на основе сшитого полимера и супрамолекулярных цепей ПАВ, поскольку они обладают способностью к быстрому восстановлению и высокими механическими свойствами. Такими цепями могут служить цилиндрические мицеллы, образованные за счет самоорганизации молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Вначале исследовали взаимодействие мономера с мицеллами, показано, что мономер вызывает разрушение сетки длинных мицелл и их превращение в гораздо более мелкие агрегаты. Это вызвано взаимодействием мономера с мицеллами, что непосредственно доказано различными методами. [1]

После в работе исследовали систему из полимера и мицелл в отсутствие сшивателя: наблюдалось увеличение вязкости по сравнению с каждым из компонентов по отдельности. В системе обнаружено микроструктурирование с областями размером 1-10 мкм вследствие наличия слабого отталкивания между полимерными цепями и молекулами ПАВ.

Затем получены гели, содержащие сшитую полимерную сетку и цилиндрические мицеллы ПАВ. На основе нейтронного рассеяния подтверждено, что полимеризация водорастворимого мономера в полуразбавленных растворах анионного поверхностно-активного вещества олеата калия приводит к изменению структуры самоорганизующихся агрегатов, образованных молекулами ПАВ. Так, полимеризация приводит к трансформации цилиндрических мицелл в биконтинуальную структуру. В смесях биконтинуальной структуры с молекулами полимера наблюдается значительное усиление вязкоупругих свойств по сравнению с компонентами. Такой эффект достигается за счет образования двух переплетенных сеток – биконтинуальной структуры ПАВ и полимерной сетки. При последовательном сжатии и растяжении для взаимопроникающих сеток наблюдается гораздо больший гистерезис, чем в случае полимерного геля без ПАВ, что свидетельствует о большей диссипируемой энергии в процессе сжатия вследствие обратимого разрушения мицелл ПАВ.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00879.

Ссылки

[1] Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Gavrillov A.A., Artykulnyi O.P., Kuklin A.I., Novikov V.V., Shibaev A.V., Philippova O.E, Journal of colloid and interface science, v.602(15) 2021 p.590-601

АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР С ЭФФЕКТОМ САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ – СТАЛЬНОЕ ВОЛОКНО, ИЗМЕРЕННАЯ МЕТОДОМ «PULL-OUT»

Петрова Т.В.¹, Полежаев А.В.², Солодилов В.И.¹

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН*

²*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

tuyara.2312@mail.ru

В процессе эксплуатации в изделиях из композиционных материалов образуются микротрещины, которые в конечном итоге приводят к полному разрушению армированного пластика. Один из путей продления срока эксплуатации таких материалов состоит в использовании матриц с эффектом самовосстановления. Наиболее распространенный метод создания таких связующих основан на использовании механизма термообратимой реакции Дильса-Альдера (ДА). При этом, для устранения дефектов материал необходимо нагреть для инициации обратной реакции ДА до 100 – 130 °С, после для прямой реакции ДА до 40-70 °С. Как правило, связующие с эффектом самовосстановления исследуют качественными методами. Например, наносят царапины на матрицу и с помощью электронного микроскопа исследуют морфологию нанесенных повреждений до и после термообработки. К довольно обширной группе способов определения степени «самозалечивания» материалов можно отнести исследования монолитных образцов на растяжение или раскалывание с заранее нанесенными трещинами. При этом регистрируют диаграммы нагружения, описывающие рост трещины, до и после «самозалечивания» матрицы, и качественно по диаграммам сравнивают усилие, которое необходимо для прорастания трещины.

В настоящей работе предложен новый подход по оценке эффекта самовосстановления полимерных матриц, основанный на методе «pull-out», который менее материалоемкий и оценивает адгезионную прочность в системе полимер-волокно в отличие от других количественных методов, в которых определяют когезионное восстановление матрицы.

В работе исследованы эпоксиэфирные связующие с эффектом самовосстановления, и проведены сравнения адгезионных прочностей с немодифицированными связующими. Для изготовления эпоксиэфирных связующих в качестве компонентов способных к обратимой реакции ДА использовали фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ), смесь ФГЭ с диглицидилфурфуриламином (ФуЭп), бисмалеимид (БМИ). Смесь отверждали изометилтетрагидрофталиевым ангидридом (изо-МТГФА). В качестве связующих для сравнения использовали эпоксидный олигомер ЭД-20, отвержденный тремя разными отвердителями.

Измерена адгезионная прочность для систем полимер-волокно без эффекта и с эффектом самовосстановления. После нагрева систем по режиму «самовосстановления» адгезионное взаимодействие в склейке для «несамозалечивающихся» систем не возникает, для «самозалечивающихся» наблюдается увеличение адгезионной прочности. Средняя эффективность восстановления составила 127 – 137 %, в зависимости от состава композиции.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) №18-29-18037 и №18-29-18036.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ С ПОЛИКАПРОЛАКТОНОМ

Ситнов Н.А.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
nikolai.sitnov@chemistry.msu.ru*

Деформирование полимерных пленок в физически активных жидких средах (ФАЖС) происходит по механизму крейзинга и сопровождается формированием фибриллярно-пористой структуры наноразмерного уровня. При этом высокомолекулярные соединения, растворенные в ФАЖС, способны проникать в пористую структуру полимерных матриц, что позволяет рассматривать крейзинг как способ создания полимер-полимерных нанокомпози́тов.

В данной работе исследована деформация пленок полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в растворах биоразлагаемого полимера - поликапролактона (ПКЛ) в дихлорметане с разной массовой концентрацией ПКЛ (5 и 10 мас.%). Механические испытания исходной пленки ПЭВП показали уменьшение напряжения вытяжки от 38 МПа до 22 МПа и модуля упругости от 700 МПа до 300 МПа при растяжении в дихлорметане по сравнению с деформацией на воздухе.

Показано, что растяжение ПЭВП в дихлорметане происходит с увеличением объемной пористости до 46 % (при степени деформации 300 %). Установлено, что деформация ПЭВП в растворах ПКЛ сопровождается проникновением макромолекул ПКЛ в пористые матрицы ПЭВП, что подтверждается данными по увеличению массы пленок после удаления летучей жидкой среды. Содержание ПКЛ в нанокомпозите возрастает в соответствии с увеличением пористости полимерной матрицы и составляет 10 % при 100 % степени вытяжки ПЭВП, 15 % при 200%, 16 % при 300% (концентрация ПКЛ 5 мас.%) и 12% при 100% степени вытяжки ПЭВП, 24 % при 200 %, 30 % при 300 % (концентрация ПКЛ 10 мас.%). Экспериментально определенное содержание ПКЛ в нанокомпозитах превышает теоретически вычисленные значения, вероятно, за счет адсорбции ПКЛ на высокоразвитой поверхности пористого ПЭВП.

Таким образом, в работе получены полимер-полимерные нанокомпози́ты на основе пленок ПЭВП с содержанием биоразлагаемого ПКЛ от 10 до 30 %, что представляет интерес как способ модификации крупнотоннажных полимеров для получения полимерных материалов с новыми характеристиками.

Работа выполнена под руководством с.н.с. кафедры высокомолекулярных соединений, к.х.н. Ярышевой А.Ю.

СОЗДАНИЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА «СОЛЬ В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ» НА ОСНОВЕ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

Чаплыгин Д.К., Копнов А.Ю., Соловей А.Р.

*Студент 4 курса специалитета Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова
Кафедра высокомолекулярных соединений, лаборатория структуры и механики полимеров
e-mail: denis.chaplygin@chemistry.msu.ru*

Создание эффективных композиционных материалов типа «соль в пористой матрице» (СПМ) с уникальным комплексом функциональных свойств как материалов нового поколения с фазовым превращением представляет собой актуальное направление современного материаловедения, поскольку данные материалы находят широкое применение для накопления и хранения энергии (energy storage), разделения и очистки газов, в системах с фазовым превращением, для получения воды (water harvesting), кондиционеров пассивного типа, тепловых машинах адсорбционного типа и пр. [1,2]. Традиционные подходы к получению такого рода СПМ системе включают в себя заполнение пористых материалов (силикагелей, вермикулита и пр.) кристаллогидратами неорганических солей.

Впервые предложен оригинальный подход для создания нового класса СПМ материалов на основе мезопористых полимерных матриц с использованием научно обоснованной стратегии крейзинга полимеров. Очевидными преимуществами крейзинга является возможность создания наноструктурированных мезопористых матриц на основе промышленных полимеров и введения в их объем различного рода модифицирующих добавок, включая соли неорганических соединений. При деформировании полимеров в присутствии двухфазных эмульсий типа масло-в-воде с высоким содержанием воды (более 95%) по механизму межкристаллитного крейзинга получены наноструктурированные мезопористые полимерные матрицы (МПМ): ПЭВП с объемной пористостью $W = 45\%$ и размером пор 5 нм и ПТФЭ с $W = 36\%$ и размером пор 4 нм. Введение хлористого кальция (ХК) методом пассивного влажного импрегнирования из насыщенных водно-спиртовых растворов: содержание ХК в МПМ составляет 4 вес.% для ПТФЭ и 8 вес.% для ПЭВП при фиксированной влажности (33%). Методами оптической и трансмиссионной электронной микроскопии исследован фазовый состав и характер распределения хлорида кальция в матрицах. Показано, что ХК равномерно распределен по всему объему МПМ в виде сферических наночастиц со средним размером 5 нм. Установлено, что введение хлорида кальция в мезопористые полимерные матрицы приводит к значительной гидрофилизации поверхности гидрофобных пленок, что приводит к снижению краевых углов смачивания по воде. Показано, что величины сорбции воды полученных ХК/МПМ нанокмпозитов сравнимы с эффективностью сорбции СПМ материалов на основе силикагелей и ХК.

Литература

1. Gordeeva L.G., Aristov Y.I., *Int. J. Low-Carbon Technol.* 2012, V.7, P. 288–302.
2. Aristov Y.I., *Int. J. Refrig.* 2009, V. 32, P. 675–686.

ФОТОАКТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Копнов А.Ю., Назаров А.И.

Студент, 4 курс специалитета

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: kopnov2000@yandex.ru

Создание комплексных эффективных фоточувствительных сенсорных нанокomпозиционных материалов и разработка на их основе современных высокочувствительных аналитических датчиков, способных к регистрации различного рода компонентов, представляет собой актуальное направление современного материаловедения, что обусловлено необходимостью экологического мониторинга окружающей среды, условий безопасной жизнедеятельности человека, контроля технологических процессов и пр.

В работе в качестве мезопористых полимерных матриц как основы для направленной иммобилизации флуоресцентных красителей выбраны мезопористые полимерные матрицы на основе ПЭВП. Описаны условия формирования наноструктурированных мезопористых матриц на основе ПЭВП при проведении деформирования по механизму межкристаллитного крейзинга в присутствии экологически безопасных жидких сред, а именно эмульсий типа масло-в-воде с высоким содержанием воды (более 95%). Показано, что предварительный отжиг ПЭВП при 110С (о-ПЭВП) приводит к совершенствованию кристаллической структуры исходного ПЭВП. Установлено, что в случае ПЭВП и о-ПЭВП максимальная пористость 51% достигается при степени вытяжки 200%: размер пор составляет 5 и 7 нм, соответственно. В качестве сенсорных добавок использованы флуоресцентные красители: ксантеновый краситель (бутиловый эфир родамина С, БЭРС) как зонд на присутствие тяжёлых анионов брома и йода. Разработана методика введения красителя БЭРС в мезопористые матрицы на основе ПЭВП и о-ПЭВП путем силового и пассивного влажного импрегнирования. Показано, что полученные нанокomпозиционные материалы на основе ПЭВП и БЭРС характеризуются активным фотооптическим откликом с активным пиком флуоресценции. Исследована зависимость интенсивности флуоресценции от состояния и подвижности флуоресцентного красителя в мезопористой полимерной матрице ПЭВП и о-ПЭВП. Для повышения интенсивности флуоресценции фотоактивных нанокomпозиционных материалов предложен прием введения в комплексную систему высоковязкого спектрально инертного компонента, способного растворять флуорофорную добавку. Установлено, что интенсивность отклика при заданной пористости мезопористой матрицы и фиксированной концентрации введенного красителя зависит как от размера пор полимерной матрицы, так и от состояния введенной флуоресцентной добавки. Показано, что введение инертного высоковязкого компонента в значительной степени повышает интенсивность люминесцентного отклика фотоактивных полимерных материалов. Установлено, что полученные материалы обладают эффективными сенсорными свойствами при взаимодействии с анионами тяжелых элементов (йода) за счет интенсивного тушения люминесценции.

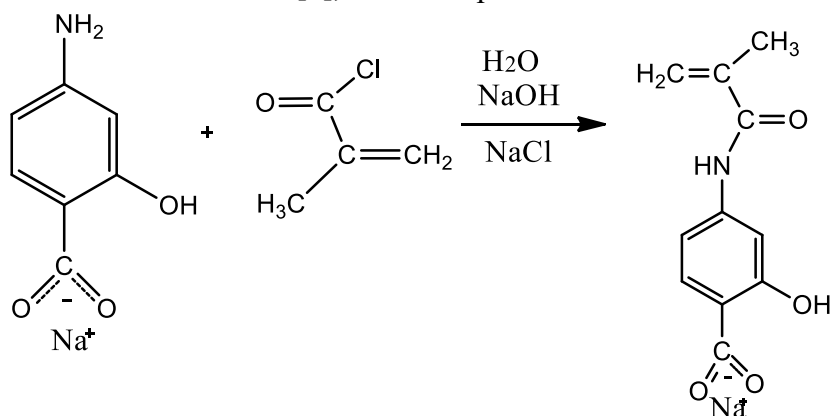
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00541 _а)

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЗВЕНЬЯ АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Катасонова А.П.¹, Нестерова Н.А.², Панарин Е.Ф.².

¹СПбГТИ(ТУ), ² ИВС РАН
e-mail: katasonova.anastasiia@yandex.ru

Методом радикальной сополимеризации в растворе синтезированы водорастворимые сополимеры, содержащие звенья п-аминосалициловой кислоты. Синтез мономерного производного аминокислоты осуществляли ацилированием п-аминосалициловой кислоты (ПАСК) хлорангидридом метакриловой кислоты (ХМК) в водной щелочной среде, в соответствии с методикой [1], по схеме реакции:



Продукт очищали перекристаллизацией из водно-спиртовой среды. Структура мономера подтверждена спектрометрическими методами.

При синтезе сополимеров в качестве сомономеров использовали N-винилпирролидон, N-метил-N-винилацетамид акриламид. Реакцию сополимеризации проводили в растворе (DMSO, ДМФА, этанол) в присутствии инициатора радикальной полимеризации – динитрила азоизомасляной кислоты при 65°C в течение 20-24 часов. Сополимеры получали при различном молярном соотношении мономеров. Состав определяли потенциометрическим титрованием карбоксильных групп. Характеристическую вязкость [η] определяли в вискозиметре Уббелодде при 25°C в 0.1 М NaCl. Полученный сополимер, содержал до 30 мол.% звеньев ПАСК. Полученные соединения имеет перспективу применения в биологии и медицине в качестве биологически активных полимеров, способных к комплексообразованию, поскольку сочетают в себе такие свойства как водорастворимость, нетоксичность и стабильность.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

Ссылки

[1] Кава М., Дина А., Мут К., Митчелл М. Синтезы органических препаратов. М.: Мир, 1964. Сб. 12. С. 161.

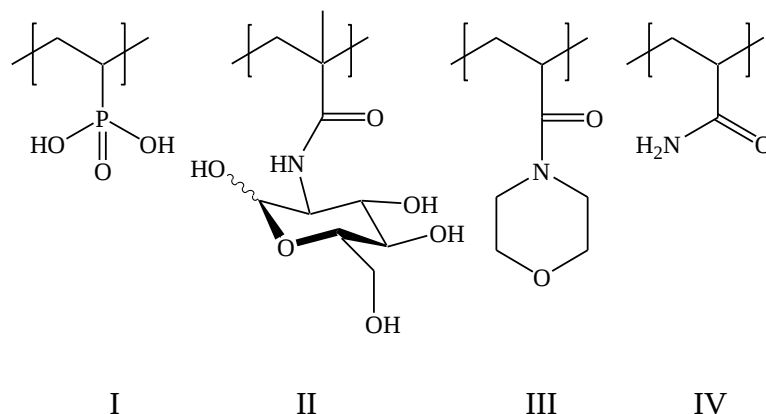
НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Чеснокова Е.Б.¹, Назарова О.В.², Панарин Е.Ф.², Золотова Ю.И.²

¹СПбГТИ(ТУ), ² ИВС РАН
e-mail: lenavitalena@mail.ru

Полимеры винилфосфоновой кислоты (ВФК) находят применение в качестве антикоррозионных покрытий, компонентов полимерных электролитных мембран зубоортопедических цементов, обладают антимикробной и противовирусной активностью, рассматривается возможность их использования в инженерии костной ткани, они способны связывать катионы металлов различной природы [1].

В работе методом свободно-радикальной сополимеризации получены новые водорастворимые сополимеры ВФК (I) с 2-деокси-2-метакриламида-D-глюкозой (II), 4-акрилоилморфолином (III), а также с акриламидом (IV) варьированного состава и молекулярной массы.



Состав сополимеров определяли методами ¹H и ³¹P ЯМР спектроскопии с использованием внутреннего фосфорсодержащего стандарта. Исследовано влияние природы сомономера и условий проведения процесса сополимеризации (мольного соотношения сомономеров, их концентрации, природы и концентрации инициатора полимеризации, природы растворителя) на выход, состав и молекулярные массы полученных сополимеров. Разработаны условия синтеза сополимеров, содержащих 5-95 мол.% звеньев ВФК с молекулярной массой (7-310)•10³.

Были определены относительные активности сомономеров для пары ВФК-МАГ и показано, что ВФК является неактивным сомономером. С увеличением содержания в исходной смеси мономеров ВФК во всех случаях снижается выход и M_{SD} сополимера.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

Ссылки

[1] Macarie L. et al. Properties in aqueous solution of homo-and copolymers of vinylphosphonic acid derivatives obtained by UV-curing //Macromolecular Research. – 2017. – V. 25. – №3. – P. 214-221.



Кафедра высокомолекулярных соединений
химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

и

Кафедра физики полимеров и кристаллов
физического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

при поддержке Российского Научного Фонда*



Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров»

11-13 ноября 2021

Сборник тезисов

Москва