

# Кафедра высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова и Кафедра физики полимеров и кристаллов физического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова



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

24-26 ноября 2022

Сборник тезисов

#### МИКРОПЛАСТИК - ОТЛОЖЕННАЯ ПРОБЛЕМА ТЫСЯЧЕЛЕТИЯ?

#### Люлин С.В.

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Г. Санкт-Петербург, Большой пр. 31, 199004

Полимеры находят все большее применение в различных отраслях промышленности благодаря их дешевизне, широкому спектру эксплуатационных характеристик и возможности создания материалов на их основе с контролируемыми свойствами. Загрязнение окружающей среды вышедшими из употребления полимерами – наиболее серьезная «отложенная» проблема 21 века. Темпы производства полимеров характеризуются экспоненциальным ростом при невысокой скорости разложения конечных изделий. До 50% выпускаемых полимеров приходится на различные виды упаковки, которая вносит основной вклад в быстрое накопление полимерного мусора. Разложение полимеров под действием солнечного света и внешней среды приводит к появлению микро- и нано-размерных полимерных частиц. По определению все такие частицы размером менее 5 мм называются «микропластиком», при этом угроза микропластика здоровью человека не доказана и требует интенсивных исследований. Микропластик находят в различных водоемах, бутилированной водопроводной воде, воздухе, почве, сельскохозяйственной продукции, продуктах питания и пр. В последнее время появляется все больше исследований, доказывающих высокий уровень потребления микропластика человеком. Несмотря на то, что полимеры являются химически инертными соединениями действие микропластиковых частиц на биологические системы во многом зависит от их размеров и наличия ксенобиотиков на поверхности. Кроме того, необходимо исследовать влияние размера, поверхностного заряда, формы и концентрации микропластиковых частиц, способы проникновения в живые организмы различные факторы биологической, физической и химической токсичности.

#### ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ОТ МОНОМЕРОВ ДО МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ И СРЕДСТВ ДОСТАВКИ

Чвалун С.Н. Седуш Н.Г.

НИЦ «Курчатовский институт» ИСПМ РАН им.Н.С.Ениколопова e-mail: Chvalun SN@nrcki.ru

Развитие современных медицинских технологий требует разработки широкого ассортимента биоразлагаемых полимерных и композиционных материалов различной морфологии, с регулируемыми физико-механическими характеристиками и заранее заданными сроками деградации. Биосовместимые полимерные материалы применяются в самых различных областях медицины и фармацевтики. На основе полимеров синтетического и природного происхождения производятся шовные нити, сетки, ожоговые и раневые повязки, стенты, крепежные изделия для фиксации переломов и многие другие важнейшие медицинские изделия. В челюстно-лицевой хирургии на смену металлическим пластинам и винтам постепенно приходят аналоги, произведенные из биодеградируемых полимеров. Применение таких материалов позволяет повысить эффективность лечения пациентов, а также сократить срок терапии за счет отказа от повторной операции для удаления изделия. В последнее время биосовместимые и биодеградируемые полимеры активно применяются в регенеративной медицине для изготовления скаффолдов конструкций, поддерживающих клетки при выращивании биоискусственных органов и тканей, в том числе костей. Такой широкий ассортимент изделий и систем невозможно создать без глубокого понимания взаимосвязи молекулярного строения, надмолекулярной структуры и свойств полимеров. Разработанные методы синтеза обеспечивают гибкое «конструирование» биоразлагаемых полиэфиров заданного состава. Важно, полученные полимеры отвечали строгим требованиям, предъявляемым к материалам медицинского назначения.

## ВЛИЯНИЕ ЗАЦЕПЛЕНИЙ НА ПОЛУЧЕНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН.

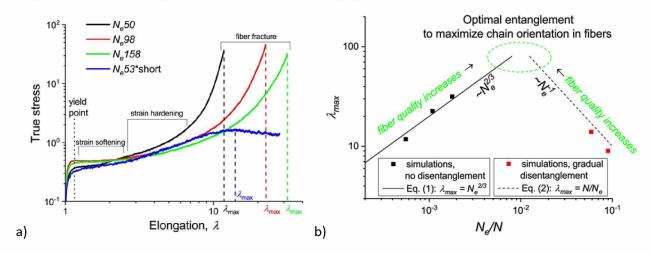
#### А. В. Чертович

Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, Москва

Рассмотрен вопрос о формировании зацеплений по ходу полимеризации и последующему влиянию сетки зацеплений на формирование ориентированного полимерного волокна. При построении аналитических теорий и компьютерном моделировании мы ориентировались на сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и волокна на его основе.

Синтез цепей СВМПЭ проводится в ходе осадительной гомогенной полимеризации с одновременной частичной кристаллизацией конденсированной фазы. На начальном этапе возможны два режима: 1) режим глобального коллапса, при котором синтез идет достаточно медленно, и каждая цепь формирует единую глобулу; 2) режим локального коллапса, при котором цепь растет достаточно быстро и формирует мелкие сколлапсированные блобы по ходу коллапса. После соприкосновения двух независимых цепей происходит агрегация и последующий рост сопровождается формированием зацеплений [1].

При деформациях упругость СВМПЭ после начала режима текучести пропорциональна плотности зацеплений исходного расплава, которая действует аналогично сетке сшивателей в полимерной резине. Достаточно длинные и зацепленные цепи при этом не распутываются и могут формировать высокоориентированные волокна. Чем меньше плотность зацеплений в подобных системах – тем более ориентированные и прочные волокна удается получить. Однако, слишком редко зацепленные или недостаточно длинные цепи при достижении определенной деформации могут начать распутываться и не способны формировать прочные волокна. Простая скейлинговая теория подтверждает эти наблюдения: должна существовать некоторая определенная оптимальная степень запутывания, для получения наиболее ориентированных волокон [2].



**Рис. 1.** Напряжение как функция деформации  $\lambda$  (a), определение максимальной степени деформации ( $\lambda_{\text{max}}$ ) как функции от количества зацеплений в расчете на цепь

- [1] A. Petrov, P.Kos, V. Rudyak, A. Chertovich, Macromolecules 2020, 53, 16, 6796.
- [2] A. Petrov, V. Rudyak, A. Chertovich, Macromolecules 2022, 55(15), 6493.

#### ПОЛИМЕРОПОДОБНЫЕ МИЦЕЛЛЫ ПАВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С НАНОЧАСТИЦАМИ ГЛИНЫ

#### Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

MTУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет e-mail:molchan@polly.phys.msu.ru

Червеобразные мицеллы поверхностно-активного вещества (ПАВ) – это гибкие цилиндрические мицеллы, уникальные полимероподобные агрегаты, которые изменяют реологические свойства водного раствора уже при невысоких концентрациях около 10 мМ [1]. Значительные изменения свойств раствора происходят благодаря высокой длине мицелл в несколько десятков микрон, в результате чего они подобно полимерным цепям переплетаются и образуют сетку топологических зацеплений, обладающую вязкоупругими свойствами. Но в отличие от полимерных цепей червеобразные мицеллы образованы слабыми нековалентными связями, поэтому длина мицелл зависит от многих параметров, например, количества ПАВ или соли. По этой причине червеобразные мицеллы стали успешно использовать вместо полимеров как загустители с управляемыми свойствами, например в нефтедобывающей промышленности, где, помимо вязкоупругости растворов, используется так же специфичное свойство сетки мицелл разрушаться при контакте с (углеводородами) нефтью, т.к. вместо длинных мицелл образуются капли микроэмульсии, стабилизированные ПАВ. Данная работа нацелена на исследование взаимодействия червеобразных мицелл ПАВ и частиц глины как способа создания более прочных сеток червеобразных мицелл путем внедрения в систему физических сшивок.

В работе были созданы червеобразные мицеллы на основе смеси цвиттерионного и анионного ПАВв. Обнаружено, что нанопластины глины бентонит могут быть использованы для изменения свойств сеток переплетенных червеобразных мицелл ПАВ [2]. Методом криогенной электронной микроскопии показано, что червеобразные мицеллы прикрепляются торцевыми частями к слою ПАВ, на поверхности частиц, что является выгодным, так как уменьшается количество энергетически невыгодных торцевых частей мицелл. Таким образом наночастицы работают как мультифункциональные физические сшивки в сетке. Обнаружено, что наиболее прочные сшивки между мицеллами и наночастицами образуются в случае частично разветвленных мицелл, что объясняется тем, что кривизна мицеллы в области ветвления близка кривизне участки мицеллы в области сшивки с нанопластиной.

Таким образом в работе созданы мягкие нанокомпозитные сетки зацепленных полимероподобных мицелл ПАВ, в которые встроены наночастицами в качестве физических функциональных сшивок.

#### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-30013).

- 1. [1] Квятковский АЛ, Молчанов ВС, Филиппова ОЕ., *Высокомолек. Соед. А*, **2019**, V. 61(2), P.180.
- 2. [2] Molchanov V.S., Efremova MA, Orekhov AS, Arkharova NA, Philippova OE., J. Mol. Liq. 2020, V.315, P.113684.

### СИНТЕЗ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРОПИЛЕНОКСИДА И ПОЛУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ИХ ОСНОВЕ

#### <u>Бадикова А.Г.</u><sup>1</sup>, Курбатов В.Г.<sup>2</sup>, Перепелицина Е.О.<sup>2</sup>, Тарасов А.Е.<sup>2</sup>

1. Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

2. Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии PAH

badikovaag@my.msu.ru

Полимерные поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли широкое применение в различных областях промышленности и техники [1]. Они используются для стабилизации лиофобных коллоидных систем, улучшения смачивания, а также в качестве солюбилизаторов. Из-за расширения сфер применения ПАВ появляется потребность и в расширении их ассортимента преимущественно за счет изменения состава гидрофильных и липофильных группировок, что позволяет контролировать гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), поверхностную активность и адсорбционные свойства. Благодаря наличию в молекуле ПАВ групп различной природы, в частности, анионактивной и неионогенной, возможно регулирование ГЛБ. Таким образом, варьирование структуры неионогенного фрагмента позволяет контролировать ГЛБ, а значит, и поверхностно-активные свойства, получаемых ПАВ.

Цель работы заключалась в исследовании возможности модификации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) олигопропиленоксидом и варьирования молекулярной массы (ММ), получаемого реакционноспособного олигомера, а также в получении ПАВ на основе метакриловой кислоты (МАК) и реакционноспособного олигомера и изучении поверхностно-активных свойств данного соединения.

В ходе проведенного исследования была показана возможность модификации ГЭМА по гидроксильной группе олигопропиленоксидом. Модификацию проводили путем катионной полимеризации окиси пропилена (ОП) в присутствии ГЭМА под действием эфирата трехфтористого бора (ЭТБ). При этом, в полученных соединениях сохранялась двойная связь ГЭМА, которая обеспечивает реакционную способность данных олигомеров. Также было изучено влияние изменения концентраций ЭТБ и ОП на молекулярно-массовые реакционноспособных олигомеров. Показано, характеристики что концентрации инициатора, так и увеличение концентрации мономера в реакционной смеси приводит к увеличению значений ММ образующихся олигомеров. И наоборот, при низкой концентрации ОП и высокой концентрации ЭТБ образуются соединения с ММ, не превышающей 300 дальтон. При этом, можно получить олигомеры с промежуточным значением молекулярной массы при различных соотношениях концентраций мономера и инициатора. Также с помощью радикальной сополимеризации МАК и реакционноспособного олигомера, обладающего среднечисловой ММ 670 дальтон, было получено ПАВ, для которого исследовались поверхностно-активные свойства, были рассчитаны значения критической концентрации мицеллобразования и поверхностной активности, которые составили  $0.7 \, г/дм^3$  и  $287.2 \, MH \cdot дм^3/(M \cdot r)$ , соответственно.

#### Ссылки

[1] Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия, **2007**. – 240 с.

### СРАВНЕНИЕ СРОКОВ ДЕГРАДАЦИИ НЕТКАНЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА.

#### Гаспарян К.Г., Тюбаева П.М.

<sup>1</sup>Российский экономический университет им. Г. В. Плеханов <sup>2</sup>Интитут биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва

#### Gasparyan20022@gmail.com

В данной работе были рассмотрены два материала: пленочный и волокнистый полигидроксибутират, полученный путем прессования и электроформования. Образцы были помещены в почву, подготовленную по ГОСТ 53381 [1]. Чтобы понять механизм деградации мы провели физико-механический анализ, использовали методы ДСК и ИК-спектроскопию.

Таблица. Физико-механические эксперименты

Эксперимент	Волокно	Волокно после	Пленка	Пленка после
	чистое	почвы (8 дней)	чистая	почвы (90 дней)
Микроскопия	5,6	5	-	-
(*волокон), мкм				
Разрывная машина	1,91	0,16	12,34	45,75
(Разрывная нагрузка), Н				
Разрывная машина	67,53	49,93	45,75	19,61
(Относительное				
разрывное удлинение), %				
ДСК, кристалличность,%	56,3	55	58,5	28
ИК МНПВО	-	валентные колебания	_	валентные колебания
		C-C, C-O		C-C, C-O

Приведенные данные свидетельствуют о значительном снижении физико-механических свойств и начале процесса биодеградации, хорошо видно, что метод выработки полимера вносит значительный вклад в скорость биоразложения. Так волокна за 8 дней достигли той стадии изменения структуры и свойств, которой пленка достигает за 90 дней. ПГБ обладает высокой биосовместимостью, поэтому для повышения скорости деградации в раствор полимера можно внедрить подходящие наполнители [2]. Производство и утилизация полигидроксибутирата безотходное [3], его можно захоронить в земле без ущерба экологии, так как его продукты разложения это СО2, вода и биомасса.

#### Благодарность

Работа выполнена при поддержке Гранта президента (МК-1651.2022.1.3).

- [1] ГОСТ Р 53381-2009 "Почвы и грунты Грунты питательные. Технические условия". Дата введения 2010-07-01.
- [2] Sudesh K., Abe H., Doi Y. «Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. Prog Polym» URL:
- https://www.researchgate.net/publication/223900137\_Synthesis\_structure\_and\_properties\_of\_polyhy droxyalkanoates Biological polyesters (дата обращения: 15.09.2022).
- [3] А.Х. Купцов Г.Н. Жижин Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. м., Физматлит,. Москва: Техносфера, 2013. 671 с.

## МАГНИТНЫЕ ПОЛИКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕТРАГИДРОХЛОРИД СПЕРМИНОМ

## <u>И.В. Григорян</u><sup>1,3</sup>, Г.Б.Хомутов<sup>1,3</sup>, Ю.А.Кокшаров<sup>1,3</sup>, К.В.Потапенков<sup>1</sup>, И.В.Таранов<sup>3</sup>, В.В.Спиридонов<sup>2</sup>, А.А.Ярославов<sup>2</sup>

e-mail: grigorian.iv19@physics.msu.ru

В данной работе в качестве носителей лекарственных соединений описаны новые магнитные поликомплексы на основе молекул полиакриловой кислоты различной молекулярной массы, модифицированных тетрагидрохлорид спермином. Были определены основные характеристики поликомплексов: дзета-потенциалы, гидродинамические диаметры, изучена агрегативная устойчивость комплексов и определено оптимальное для дальнейшей модификации соотношение между числом звеньев полимера и числом молекул "сшивателя".

Была продемонстрирована возможность включения в поликомплексы лекарственных соединений, на примере доксорубицина. Проанализированы спектры поглощения поликомплексов. Исследованы магнитные свойства поликомплексов, функционализованных наночастицами. Методом ЭПР определены типы наночастиц, образующихся в биополимерной матрице.

#### Благодарность

Хотел бы выразить огромную благодарность коллективу кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и особенно Ярославову А.А., Спиридонову В.В., Сыбачину А.В., Жиркову А.Е., Пигаревой В.А.

- [1] Spiridonov V.V. and etc., "Magnetosensitive Water-Soluble Nanocomposite Based on Sodium Alginate and Fe2O3 Nanoparticles". Macromolecular Symposia. Tom 389, № 1, 2020
- [2] D.A. Gorin and etc., "Effect of Microwave Irradiation on Composite Iron Oxide Nanoparticle/Polymer Microcapsules". Proc. of SPIE Vol. 6536, 2007.
- [3] Yu. A. Koksharov and etc, "Low temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Febased nanoparticles". Journal of Applied Physics. Volume 88, Number 3. 1 august 2000.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, кафедра биофизики, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений, Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

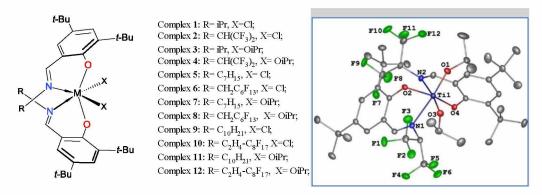
#### КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА(4+) С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ФЕНОКСИИМИННЫМИ ЛИГАНДАМИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

#### Давыдов Д.А., Магомедов К.Ф., Вишнякова С.К.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова. dm1trydav@yandex.ru

Координационные соединения переходных металлов широко используются в качестве катализаторов разнообразных химических процессов, в том числе и в полимеризации олефинов. Одной из старейших и хорошо исследованных групп пост-металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов являются комплексы металлов IV группы с феноксииминными лигандами [1]. Как правило, на иминном азоте этих лигандов находится ароматический цикл, реже – циклоалкильный. Введение нескольких атомов фтора в фенилиминный фрагмент сопровождается увеличением молекулярного веса полимера и молекулярно-массового распределения. Природу «фторного объясняют формированием слабых нековалентных взаимодействий между атомами фтора лиганда и атомами водорода растущей полимерной цепи, что приводит к стабилизации работающей каталитической частицы. Для активации FI комплексов используются дорогостоящие со-катализаторы алкилалюмоксаны комбинации тетракис(перфторфенил)боратов с производными триалкилалюминия.

Цели настоящей работы: синтезировать дихлоридные и диалкоксидные комплексы титана(4+) с фторированными и нефторированными алифатическими феноксииминными лигандами и изучить их каталитическую активность в полимеризации этилена в присутствии MAO и более доступного Al/Mg активатора состава {Alk<sub>n</sub>AlCl<sub>3-n</sub>+Bu<sub>2</sub>Mg}



Лиганды получены конденсацией 3,4-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида с фторированными и нефторированными алифатическими аминами в среде толуола и в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты. Взаимодействием лигандов с Ti(OiPr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или Ti(OiPr)<sub>4</sub> в среде абсолютированного толуола получены комплексы **1-12**, состав и строение которых подтверждено элементным анализом, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-и <sup>19</sup>F-ЯМР и PCA (рис. 1). Активность данных комплексов сильно варьируется в зависимости от природы со-катализатора от 108 до 3800 кг ПЭ на 1 моль катализатора, где наиболее высокие активности достигли системы работающие на ЭАСХ.(Et3Al2Cl3)

Благодарность: грант РНФ № 22-23-00578.

#### Ссылки

[1] Svetlana Ch. Gagieva, Kasim F. Magomedov, Vladislav A. Tuskaev, Vyacheslav S. Bogdanov, Dmitrii A. Kurmaev, Effect of Activator and Outgoing Ligand Nature on the Catalytic Behavior of Bis(phenoxy-imine) Ti(IV) Complexes in the Polymerization of Ethylene and Its Copolymerization with Higher Olefins. Polymers 2022, 14, x.

# РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ СБОРКА ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РАСТВОРАХ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА: КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

## <u>Жариков А.А.</u>, Зезина Е.А., Виноградов Р.А., Поздняков А.С., Васильев А.Л., Фельдман В.И., Чвалун С.Н., Зезин А.А.

MГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет e-mail:garikov-aleksey@mail.ru

Оптические, электрофизические, каталитические и антибактериальные свойства наночастиц серебра золота, стабилизированных макромолекулами И полимеров, обуславливают неугасающий интерес к разработке и совершенствованию способов их Радиационно-химический метод предоставляет уникальные возможности однореакторной сборки металлополимерных нанокомпозитов в водных растворах путем полимеризации мономера и восстановления ионов металла. Одним из главных преимуществ такого подхода является отсутствие необходимости в использовании инициаторов полимеризации, а также химических восстановителей, и, как следствие, высокая чистота получаемых коллоидов. Следует также отметить, что варьирование параметров облучения, например, поглощенной дозы, а также состава реакционной смеси открывает перспективы синтеза разнообразных металлополимерных композитов - от коллоидных растворов до полимерных гелей.

В данной работе сообщается о радиационно-индуцированном синтезе наночастиц золота и серебра, стабилизированных макромолекулами поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ), в водно-спиртовых растворах 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ), содержащих ионы Au(III) и Ag(I), соответственно. Данные ПЭМ указывают на получение и в том и в другом случае относительно небольших коллоидов (Ag - 2-4 нм, Au до 12 нм), что свидетельствует об эффективной стабилизации поверхности металлов триазольными группами. Методом ЭСП в видимой и УФ областях были исследованы кинетические особенности процессов полимеризации и формирования металлических наночастиц. Установлено, что ионы Au(III) в отличие от ионов Ag(I) существенно снижают начальные скорости конверсии ВТ, вплоть до появления выраженных периодов ингибирования при увеличении исходной концентрации Au(III). Логичным объяснением наблюдаемого эффекта является конкуренция реакций восстановления ионов Au(III) и инициирования полимеризации, которые в водно-этанольных растворах ВТ осуществляются благодаря спиртовым радикалам.

#### Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (проект 075-15-2020-794).

- [1] Zezin AA, Zharikov AA, Emel'yanov AI, Pozdnyakov AS, Prozorova GF, Abramchuk SS, Zezina EA, *Polymers*, **2021**, *V.13*, P. 4235.
- [2] Zharikov AA, Zezina EA, Vinogradov RA, Pozdnyakov AS, Feldman VI, Chvalun SN, Vasiliev AL, Zezin AA, *Polymers*, **2022**, *V.14*, P. 4601.

### МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМ ПОЛИЛАКТИДА В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

#### Иванова О.А., Трофимчук Е.С.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова Olga12hf@gmail.com

В настоящее время все больший масштаб приобретают проблемы, связанные с экологической составляющей использования изделий из полимеров. Одним из возможных решений является структурная модификация полимеров, которая позволит контролировать их механические свойства и скорость разложения в условиях живых систем. Интересным с этой точки зрения полимером представляет собой нетоксичный, способный к биоразложению полилактид (ПЛ), источниками мономера которого являются возобновляемые растительные ресурсы. Цель работы заключалась в проведении структурной модификации пленок полилактида различного изомерного состава и в изучении особенностей их деформационного поведения в этаноле и водно-спиртовых растворах.

В работе использовали изотропные аморфные пленки ПЛ с различным содержанием D-изомерных звеньев: 2, 4 и 50%, полученные из гранул полимеров горячим прессованием с быстрым охлаждением холодной водой. Известно [1], что одноосная деформация всех трех типов аморфных пленок ПЛ в ненабухающих и слабо набухающих жидких средах протекает по механизму классического крейзинга, сопровождается формированием фибриллярно-пористой структуры нанометрического уровня дисперсности с межфибриллярным расстоянием 20-40 нм и характеризуется приростом объемной пористости вплоть до максимального значения 50-55%. При этом образцы ПЛ-2 и ПЛ-4 способны к кристаллизации и для них обнаруживается увеличение деформируемости за счет упрочнения фибрилл в результате их низкотемпературной кристаллизации при растяжении в адсорбционно-активной среде. ПЛ-50 к кристаллизации не способен, однако он показывает достаточно высокие деформации (~150%) даже в воде, что может быть интересным для развития экологически чистых подходов создания пористых материалов.

Установлено, что этанол и водно-этанольные растворы являются ограниченно набухающими средами для ПЛ и максимальная степень набухания составляет порядка 7-8%. Для образцов ПЛ-2 и ПЛ-4 наблюдается закономерное снижение предела вынужденной эластичности с увеличением доли спирта в среде. Механическое поведение образцов ПЛ-50 отличается: для них обнаружена экстремальная зависимость пределов текучести от содержания спирта в среде деформации с точкой перегиба в районе 40% содержания этанола. Разрывные удлинения образцов ПЛ-2 и ПЛ-4 увеличиваются с ростом доли спирта в среде, а для ПЛ-50 эта зависимость проходит через максимум в районе содержания спирта 30%.

#### Благодарность

Авторы выражают благодарность Нифантьеву И.Э. и лаборатории координационных металлооганических соединений химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за синтез поли-L-DL-лактида.

#### Ссылки

[1] Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Sedush N.G., Ivanova O.A., et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, *V.9*, p. 34325-34336.

#### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ СМЕСЕЙ НЕСКОЛЬКИХ ТИПОВ ПАВ В ВОДОМАСЛЯНЫХ РАСТВОРАХ

#### <u>Ковалев Д.М.<sup>1</sup></u>, Кравченко В.С.<sup>1,2</sup>, Потемкин И.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова <sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеяноваое <u>kovalev.daniil.kdm@yandex.ru</u>

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — это разновидность амфифильных молекул, которые в водной среде могут образовывать цилиндрические мицеллы, сферические мицеллы и везикулы. Благодаря подобной богатой вариативности в видах агрегатов область применения ПАВ огромна. Например, гибкие цилиндрические мицеллы из ПАВ используются в качестве загустителей как в косметике, так и в изготовлении красок и в нефтедобыче, поскольку данные мицеллы способны переплетаться между собой и образовывать физическую сетку зацеплений придавая растворам ПАВ вязкоу пругие свойства [1]. Другим ценным свойством таких физических гелей является их способность легко разрушаться при контакте с нефтью и образовывать каналы, по которым нефть поступает к добывающей скважине. Однако в настоящий момент по-прежнему остается слабоизученным поведение агрегатов, состоящих сразу из нескольких различных типов ПАВ (цилиндрические мицеллы, сферические мицеллы, везикулы), как в водных растворах, так и при контакте с углеводородами.

С помощью методов молекулярной динамики в данной работе были исследованы агрегаты, получаемые при смешивании нескольких типов ПАВ, и их поведение при добавлении углеводородов в раствор. Было показано, что при смешивании ПАВ, образующих цилиндрические мицеллы, и ПАВ, образующих везикулы, в определенном диапазоне концентрации получались сеткообразные структуры, где в качестве субцепей выступали участки цилиндрической формы, а в качестве сшивок выступали небольшие участки бислоев. Также было продемонстрировано, что структуры распадались при добавлении углеводородов к раствору. Данные структуры предположительно обладают повышенной, в сравнении с цилиндрическими мицеллами, вязкостью, что может быть использовано в нефтедобыче для улучшения свойств жидкостей, используемых в методе гидроразрыва пласта.

#### Цилиндрические мицеллы

#### Сетка из нескольких типов ПАВ

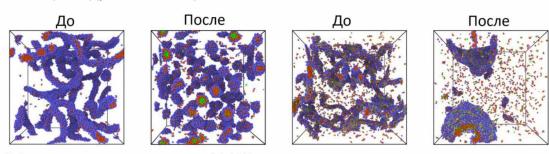


Рис. 1. Моментальные снимки смесей ПАВ с углеводородами.

#### Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-73-30013. Моделирование производились на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

#### Ссылки

[1] Kovalev D.M., Kravchenko V.S., Potemkin I.I., Nanofoam-like structure of surfactants in oil-water mixtures, Journal of Molecular Liquids 360 (2022) 119568.

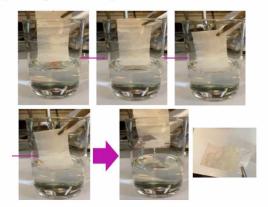
#### СОЗДАНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С СЕЛЕКТИВНЫМИ СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАСЛА ИЗ ВОДЫ

#### Копнов А.Ю., Звонова А.А., Копнова Т. Ю. Новоселов А.А.

Студент, 5 курс специалитета Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия E-mail:kopnov2000@yandex.ru

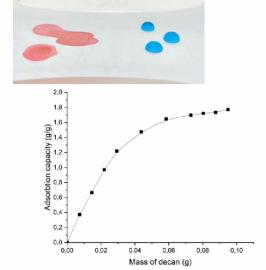
Поиск и создание материалов с высокими сорбционными свойствами и селективностью является актуальной задачей мирового ученого сообщества как с научной, так и с практической точек зрения. Особое значение приобретают проблемы экологического характера. Так, разлив нефти и органических растворителей, связанный с ростом промышленности, вызывает загрязнение сточных вод и окружающей среды, что в свою очередь диктует необходимость создания новых эффективных материалов и подходов для борьбы с загрязнением окружающей среды. С другой стороны, данные материалы могут применяться для извлечения масел из водных растворов, что открывает новые возможности для экстракции масел из природных компонентов.

Разработаны методы создания биологически безопасного материала на основе полиэтилена высокой плотности способного к селективной сорбции масла из воды (как с поверхности, так и из эмульсии). Предложен «зеленый» экологический метод крейзинга с использованием эмульсии для создания пористого полимерного материала. Доказано, что материал способен селективно сорбировать нефтепродукты из воды с относительной высокой сорбционной емкостью (около 2 г/г) (рис.3). Показано, что материал возможно использовать повторно, после удаления сорбента. Изучена поверхность данного материала с помощью АСМ, низкотемпературной сорбции азота и измерения краевых углов смачивания. Установлено, что в результате крейзинга формируются поры размером до 10 нм, площадь поверхности 23.2 ± 0,1 м²/г (поверхность отнесенная на г адсорбента). Формирование высокоразвитой пористой структуры придает полимерным материалам новые уникальные свойства, включая эффект супергидрофобности и селективности (рис.1,2). Показана возможность многократного использования полученных мезопористых материалов с высокой эффективностью. Данный подход открывает новые возможности для создания сорбентов нового поколения и имеет большое практическое значение с точки зрения решения проблем экологического характера.



**Рис.1.** Эксперимент по селективной масла с поверхности воды.

**Рис.2.** Капли воды (синий) и н-декан (красный) на поверхности мезопористого полимерного материал.



**Рис.3**. Зависимость сорбционной емкости от массы добавленного декана. **Ссылки** 

[1] Arzhakova O.V., Kopnov A.Yu, Nazarov A.I., Dolgova A.A., Volynskii A.L., "Green" environmental crazing of polymers in oil-in-water emulsions with high water content, 2020, V. 185, P 122020
[2] Binbin Dong, Yahao Guo, Shuangjie Sun...,Shish—Kebab-Structured UHMWPE Coating for Efficient and Cost-Effective Oil—Water Separation, 2020,

Работа выполнена при финансовой поддержке Р $\Phi$ ФИ (грант № 20-03-00541 а)

## АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

<u>Копнова Т.Ю.</u><sup>1</sup>, Малявская Я.В.<sup>2</sup>, Федосик А.Г.<sup>3</sup>, Копнов А.Ю.<sup>1</sup>, Скуредина А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, <sup>2</sup>ГБОУ г. Москвы "Школа № 2054", <sup>3</sup>СУНЦ МГУ имени М.В.Ломоносова kopnovataty@gmail.com

XXI необходимость разработке век диктует острую В инновационных антибактериальных, экологически чистых недорогих материалов И эксплуатационными и механическими характеристиками и длительным сроком службы. Данная работа посвящена получению и характеристике новых антибактериальных полимерных нанокомпозитных материалов, содержащих антибактериальные препараты (АБП) широкого спектра действия левофлоксацин (ЛФ), фурацилин (ФР) и бриллиантовый зеленый (БЗ). Мезопористые матрицы-хозяева на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) получали с использованием универсальной стратегии крейзинга. Для этого пленки ПЭВП деформировали в адсорбционно-активной жидкой среде (гептане) на  $\varepsilon = 200\%$ , затем высушивали на воздухе и стабилизировали полученную полимерную матрицу в изометрических условиях при помощи отжига при температуре 110°C в течение 40 мин. Введение ЛФ, ФР, БЗ в мезопористые матрицы осуществляли методом пассивного влажного импрегнирования. Ожидается, что АБП будут равномерно распределены по всему объему в наноразмерном состоянии в виде наночастиц с размерами в пределах ~2-20 нм. Данный результат был подтвержден на примере ЛФ. Содержание АБП в матрице-хозяине можно регулировать за счет изменения концентрации АБП и сменой растворителя, что было показано на примере БЗ и ФР соответственно. В исследуемых АБП/ПЭВП содержание АБП составляет около 1-5%. Метод равновесного диализа показывает, что высвобождение АБП из полимерной матрицы (PBS, pH 7,4, 37°C) протекает с низкой скоростью: в течение первых 60 мин выделяется около 20% АБП, а в течение 7 дней менее 30%. Быстрое высвобождение препарата на начальном этапе обеспечивается за счет диссоциации молекул препарата с поверхности мезопористых пленок ПЭВП. Следовательно, эти материалы показывают пролонгированное высвобождение лекарственного средства. Для оценки антибактериальной активности материалов ЛФ/ПЭВП штаммы бактерий высевали на плотную питательную среду и инкубировали при 37°C в течение 24 ч, после чего измеряли площадь зоны ингибирования  $(S_{inh})$ . Антибактериальную эффективность (A) оценивали как отношение  $S_{inh}$  к содержанию  $\Pi\Phi$  (по массе) в композиционном материале. Для Lactobacillus plantarum 8P-A3 $A = 78\pm 5 \text{ м}^2/\Gamma$ , а для *Escherichia coli ATCC 25922 A* = 420 $\pm 20 \text{ м}^2/\Gamma$ . Для изучения пролонгированного антибактериального действия предлагаемых материалов клеточную суспензию, питательную среду и образец ЛФ/ПЭВП инкубировали при 37°C при перемешивании. Тесты показывают, что в течение 5 дней заметно ингибируют рост бактерий.

Таким образом, были получены инновационные и высокоэффективные полимерные материалы биомедицинского назначения с высокими антибактериальными свойствами и пролонгированным высвобождением лекарственных средств, и этот подход предлагает новые преимущества для разработки широкого спектра антибактериальных материалов для заживления и защиты ран.

#### Благодарности

Благодарим за помощь и чуткое руководство к.х.н., доц. Аржакову О.В. и д.х.н., проф. Кудряшову Е.В. Благодарим за финансирование Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-15-2020-794)

#### Ссылки

[1] Arzhakova O. V. et al., Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 2249.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНИТНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЛИНЕЙНЫМИ ПОЛИАНИОНАМИ

#### <u>Крюкова Д.Е.<sup>1</sup></u>, Спиридонов В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова <u>e-mail: Idkryukova@mail.ru</u>

<sup>2</sup>Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

Гидрофильные магнитные микрогели являются перспективными системами для биомедицинских применений в качестве контейнеров для адресной доставки биологически активных веществ. Однако введение магнитных наночастиц сопровождается понижением растворимости и емкости загрузки микроконтейнеров, что обуславливает необходимость дополнительной функционализации микрогелей. Для решения указанных проблем в работе проведена модификация магнитных микрогелей на основе гиалуроната натрия линейными полиакрилатами.

В работе был синтезирован образец магниточувствительного микрогеля на основе гиалуроната натрия в качестве матрицы, стабилизирующей магнитные наночастицы маггемита (γ-Fe2O3) в количестве 17,9 % вес. К полученному микрогелю добавляли водные растворы линейных Na-полиакриатов с молекулярными массами, составлявшими от 2100 до 15000 г/моль. Модифицированные образцы высушивали лиофильно.

Гидродинамические свойства полученных систем были изучены методами света и лазерного микроэлектрофореза. Установлено, что динамического рассеяния взаимодействие магнитных микрогелей с Na-полиакрилатами приводит к существенному уменьшению гидродинамического диаметра частиц гелей и изменению электрофоретической подвижности полученных систем по сравнению микрогелем. Это свидетельствует о встраивании всех добавленных полианионов в магнитный микрогель. Методами РФА и ПРЭМ были изучены морфологические свойства полиакрилатмодифицированных микрогелей. Установлено, что эффективный размер частиц магнитной фазы в модифицированных системах увеличивается по сравнению с исходным микрогелем, наночастиц обусловленной свидетельствует 0 кластеризации маггемита, взаимодействием с полиакрилатами. Методом магнитометрии было обнаружено, намагниченность насыщения значительно повышается при модификации нанокомпозитов полианиионами.

Таким образом, в работе проведена модификация магнитных микрогелей на основе гиалуроната натрия линейными полианионами, сопровождающаяся резким уменьшением гидродинамических диаметров частиц микрогелей, кластеризации наночастиц маггемита внутри микрогелей, значительным изменением магнитных свойств полученных систем.

#### Благодарность

Алехиной Ю.А., асп. 4 г/о, физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Перову Н.С., др физ.-мат. наук, зав. каф., физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кнотько А.В., др хим. наук, проф., факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Теплоноговой М.А., асп. 2 г/о, факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова.

#### СОЗДАНИЕ МИКРОГЕЛЕЙ ГИДРОКСИПРОПИЛ ГУАРА И КАРБОКСИМЕТИЛГИДРОУКСИПРОПИЛ ГУАРА МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОГО СШИВАНИЯ

Е.К. Кузнецова<sup>1</sup>, А.В. Шибаев<sup>1</sup>, О.Е. Филиппова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

kuznetsova@polly.phys.msu.ru

Во многих сферах жизни, от фармацевтики до биоинженерии, микрогели природных полимеров занимают важную нишу благодаря биосовместимости, биоразлагаемости и другим свойствам. Для получения микрогелей могут быть использованы различные полимеры, в том числе и плохо изученные макромолекулы производных гуара. Гидроксипропилгуару (ГПГ) и карбоксиметилгидроксипропилгуару (КМГПГ) помимо вышеперечисленных характеристик свойственно сшивание различными сшивателями. Эти особенности являются ключевыми для создания микрогелей. Известны различные методы получения микрогелей природных полимеров - десольватация, комплексная коацервация — одним из этих методов является эмульсионное сшивание. Эмульсионное сшивание может быть использовано для создания гелей с широким спектром размеров, от 10 нм до >1 мкм [1].

В настоящей работе микрогели производных гуара были получены методом эмульсионного сшивания по следующей схеме. Небольшой объем полимерного раствора с фотоинициатором был помещен в емкость со смесью поверхностно-активного вещества Span 80 и органического растворителя для создания эмульсии «вода в масле» под воздействием ультразвука. Полученная эмульсия подвергалась облучению ультрафиолетом для активации фотосшивания, после чего созданные микрогели переводились в водную фазу. В ходе эксперимента были получены микрогели размером порядка 200 нм, в дальнейшем изученные с помощью методов светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Состав микрогелей был подтвержден методом ЯМР.

#### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-30013). Благодарю А.С. Оспенникова за предоставление модифицированного полимера.

#### Ссылки

[1] R. Brayner, F. Fie'vet and T. Coradin, in Nanomaterials: A Danger or a Promise? A chemical and biological perspective, ed. J. Allouche, Springer-Verlag, pp. 27–74 (2013)

#### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОНТЕЙНЕРОВ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ

#### Кусая В.С.

MTУ им. Ломоносова, химический факультет kusaya.vika@yandex.ru

В настоящее время эффективная борьба с различными заболеваниями требует адресной доставки лекарственных препаратов. Так как многие из них вредны для организма, необходимо уменьшить вредное воздействие препарата на здоровые органы и ткани. Также многие препараты не растворимы в воде или "рассеиваются" до тех пор, пока не достигнут нужного органа, адресная доставка помогает снизить дозу препарата и увеличить терапевтический эффект.

В качестве контейнеров для адресной доставки лекарственных препаратов подходят различные полимерные микрогели, в данной работе матрицей является гиалуроновая кислота. Добавление двухзарядных ионов металлов к этому полисахариду в водных растворах приводит к образованию мостиковых структур, таких как  $Me^{2+}$ -( $COO^-$ )2, включающих атомы металла. Так образуется пространственная сетка, которая определяет роль микрогелей в качестве агентов адресной доставки [1].

Таким образом, был предложен способ получения водорастворимых, биосовместимых микрогелей на основе линейного природного полимера — гиалуроновой кислоты и сшивающих агентов — катионов  $\mathrm{Ca}^{2^+}$  и  $\mathrm{Mg}^{2^+}$ .

Были измерены гидродинамические размеры полученных микрогелей методом динамического светорассеяния. Для ионно-сшитых микрогелей гидродинамический диаметр, Dh, составляет  $150\pm10$  нм для микрогелей, подшитый ионами  $Ca^{2+}$  и  $125\pm10$  нм для микрогелей, подшитый ионами  $Mg^{2+}$ .

Была изучена кинетика процесса биодеградирования полученный микрогелей под действием фермента гиалуронидазы.

Была проведена загрузка полученных микрогелей модельным лекарством доксорубицином, полученные наноконтейнеры были исследованы методом УФ-спектроскопии.

Также методом динамического светорассеяния было изучено поведение микрогелей в присутствии белка крови альбумина: размер частиц почти не изменяется.

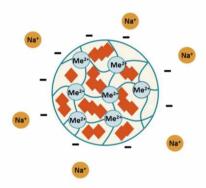


Рис. 1. Предполагаемая схема контейнера

#### Ссылки

[1] Winter W.T., Arnott S. Hyaluronic acid: the role of divalent cations in conformation and packing // J. Mol. Biol. Elsevier, 1977. V. 117. № 3. P. 761–784.

#### БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-РАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ХИТОЗАНА И ПОЛИЭФИРОВ

#### Леднев И.Р., Болховская Т.Д. Смирнова Л.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

e-mail: ildnv235@gmail.com

Разработка биосовместимых и биодеградируемых полимерных материалов для регенеративной медицины – одна из сложнейших задач, решаемых методами химии полимеров.

Многолетний опыт применения полимеров в данной области убедительно показал, что для успешного роста клеток и регенерации тканей недостаточно одной биоразлагаемости подложки, весьма важными являются химический состав, надмолекулярная структура, физико-химические свойства материалов и качество поверхности [1]. Одним из наиболее используемых биосовместимых и биоразлагаемых полимеров для использования в данных целях, является хитозан. Однако возможность его применения ограничена, ввиду низких механических свойств материалов, получаемых из него, а также сложность формования изделий [2]. Для разработки полимерных матриксов содержащих хитозан, наиболее перспективным подходом является получение композитов хитозана с биоразлагаемыми полиэфирами, такими как полилактид и поликапролактон. Известны смесевые композиции данных полимеров полученные из эмульсий на основе, водных растворов солевой формы хитозана и полиэфиров в хлороформе [3]. Метод не позволяет ввести большие количества полиэфиров, а изделия не обладают хорошими механическими свойствами, ввиду гетерогенности системы.

Был разработан способ получения смесевых композиций из однофазной системы, основанный на растворении хитозана в органическом растворителе (ДМСО), без модификации структуры полимера, с дальнейшим введением в раствор полилактида и/или поликапролактона. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что в пленках на основе смесевых композиций сохраняется кристалличность полиэфиров. Пленки приготовленные из растворов указанной композиции характеризовались прочностью до 70-75 МПа и эластичностью до 30-35%. Исследование биосовместимости материалов на клетках фибробластах продемонстрировали наличие клеточной адгезии и пролиферативной активности.

- [1] Kohane D. S. Polymeric Biomaterials in Tissue Engineering / D. S. Kohane, R. Langer // Pediatric Research. 2008. T. 63. № 5. C. 487-491.
- [2]. 3D printed chitosan/polycaprolactone scaffold for lung tissue engineering: hope to be useful for COVID-19 studies / F. S. Rezaei, A. Khorshidian, F. M. Beram [et al.] // RSC Advances. -2021. Vol. 11. 3D printed chitosan/polycaprolactone scaffold for lung tissue engineering.  $-N \ge 32. P. 19508-19520$ .
- [3]. Chitosan based bioactive materials in tissue engineering applications-A review / Md. M. Islam, Md. Shahruzzaman, S. Biswas [et al.] // Bioactive Materials. − 2020. − Vol. 5. − № 1. − P. 164-183.

## ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ${\rm Ca^{2+}}$ И ${\rm Mg^{2+}}$ , И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФЕРМЕНТАТИВНОГО РАСПАДА

#### Лукманова А.Р., Спиридонов В.В.

MГУ им. М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия lukmanovaalina@mail.ru

Одной из задач современной фармакологии является создание систем для контролируемой доставки и высвобождения лекарственных препаратов. Эта задача может быть решена с помощью контейнеров, способных контролируемо разрушаться под действием ферментов. Полисахарид альгинат натрия является перспективным кандидатом для создания таких контейнеров. Поэтому целью данной работы является синтез нанокомпозитов на основе альгината, изучение топологии полученных систем, а также исследование их ферментативной устойчивости под действием специфичного (альгинат-лиаза) и неспецифичного (гиалуронат-лиаза) ферментов.

Были получены образцы с различным содержанием ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Методом статического рассеяния света с использованием диаграмм Зимма были определены молекулярные массы и радиусы инерции полученных образцов. Установлено, что в процессе формирования сшитых структур ионы  $Ca^{2+}$  формируют преимущественно межмолекулярные контакты, а ионы  $Mg^{2+}$  внутримолекулярные контакты между макромолекулами полисахарида. Вычисленные значения форм-факторов полученных систем показали, что взаимодействие альгината с ионами  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  сопровождается формированием различных топологических структур: от звездообразных макромолекул к плотным клубкам через микрогели при увеличении содержания сшивающих ионов.

Действие ферментов на синтезированные нанокомпозиты было изучено с помощью метода динамического рассеяния света. Процесс ферментативного распада нанокомпозитов проводили при 37°C в физиологическом растворе. Были получены зависимости гидродинамического диаметра исследуемых систем от времени в присутствии как специфичного, так и неспецифичного фермента. Установлено, что как в присутствии альгинат-лиазы, так и гиалуронат-лиазы происходит последовательное уменьшение размеров полученных нанокомпозитов, сопровождающееся их ферментативным разрушением.

Таким образом, в работе проведен синтез нанокомпозитов на основе альгината натрия с различным содержанием сшивающих ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , изучена топология полученных систем и их ферментативная устойчивость в физиологических условиях.

## МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

#### Малахов С.Н., Чвалун С.Н.

НИЦ «Курчатовский институт» e-mail: s.malakhov@mail.ru

Полилактид — один из наиболее распространенных биоразлагаемых полимеров, занимающий второе место по объемам производства среди «биопластиков» и применяющийся в самых разнообразных сферах — от пищевой упаковки до медицинских изделий [1].

Одной из видов продукции, в которую может быть переработан полилактид, являются нетканые материалы, получаемые методом электроформования. Основная сфера применения нетканых материалов на основе полилактида — медицина: раневые повязки, тканевая инженерия и адресная доставка лекарственных препаратов [2]. Тем не менее, данные материалы могут быть использованы и для решения других задач — таких как ликвидация разливов жидких углеводородов [3].

В данной работе методом электроформования были получены нетканые материалы на основе полилактида, существенно различающиеся по своим характеристикам (диаметру волокон, толщине полотна и плотности упаковки) Так, средний диаметр волокон варьируется от 2.3 до 6 мкм, а плотность упаковки от 7.5 до 23%. В процессе электроформования наблюдается изменение надмолекулярной структуры полимера: переход от кристаллов стабильной α-формы к аморфной фазе. Отжиг нетканого полотна приводит к частичному восстановлению кристаллов α-формы, а также к увеличению плотности упаковки макрообразцов. Нетканые материалы демонстрируют высокую гидрофобность и быстрое масловпитывание, которые сохраняются и после отжига. Сорбционная емкость образцов увеличивается с ростом вязкости сорбируемой среды, а также по мере уменьшения плотности упаковки волокон в полотнах, достигая 170 г/г.

#### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы (проект № 21-33-70084 мол\_а\_мос) с использованием оборудования ресурсных центров (ОМС, ЛРМ) НИЦ «Курчатовский институт».

- [1] Haider TP, Völker C, Kramm J, Landfester K, Wurm FR, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, V.58, P.50-62.
- [2] Liu S, Qin S, He M, Zhou D, Qin Q, Wang H, Composites Part B, 2020. V.199, P.108238.
- [3] Малахов СН, Чвалун СН, Журн. прикл. химии, 2019, Т.92, С.1388-1393.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОКСАЗИНА P-а МЕТОДОМ РЕНТГЕНО-ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

#### Петракова В. В., Киреев В. В.

PXTУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия E-mail: vorobyevavv1995@mail.ru

Существует несколько проблем, связанных с протеканием полимеризации монофункциональных бензоксазинов. Во-первых, осложнение процесса полимеризации испарением монофункционального мономера [1,2], а также его диссоциацией на большое количество побочных продуктов, например, с иминной связью -C=N-, хинонметидов и т.д. [1,3,4]. Во-вторых, остается до конца не ясным механизм образования нерастворимых полимеров из исходного монобензоксазина с одним бензоксазиновым кольцом [2,5].

В рамках настоящей работы исследованы рентгено-фотоэлектронные спектры 3-фенил-2,4-дигидро-1,3-бензоксазина (P-a) и полученного его термической полимеризацией полибензоксазина (полиР-а), с целью установления природы и относительного содержания функциональных групп в полимере и побочных продуктах.

Рис. 1. Предполагаемая схема полимеризации монобензоксазина Р-а.

На основании полученных результатов можно предположить, что при термической полимеризации бензоксазина P-а наряду с раскрытием оксазинового кольца и последующей атакой другой молекулы бензоксазина протекают побочные процессы деструкции атакующей частицы с образованием хинонметидов и соединений с иминными связями по типу оснований Шиффа (Рис.1). Образование таких побочных соединений происходит благодаря как физически, так и химически адсорбированной воде, которую не представляется возможным удалить из мономера P-а даже в сверхвысокомвакууме. В результате чего выход полимера после отверждения составляет 78%. Полученные данные хорошо согласуются с работами Ишиды и его коллег [1,4].

- [1] Lochab B., Monisha M., Amarnath N., Sharma P., Mukherjee S., Ishida H., *Polymers*, **2021**, *V. 13*, *No* 8. P. 1260.
- [2] Zhen H., Yang H., Wang M., Lu G., Liu Y., Run M., *Polym. Chem*, **2020**, *V. 11*, *№ 13*. P. 2325–2331.
- [3] Sini N.K., Endo T., Macromolecules, **2016**, V. 49, No 22. P. 8466–8478.
- [4] Ohashi S., Cassidi F., Huang S., Chiou K., Ishida H., *Polym. Chem*, **2016**, *V. 7*, *№ 46*. P. 7177–7184.
- [5] Chirachanchai S., Laobuthee A., Phongtamrug S., J. Heterocyclic Chem, **2009**, V. 46, № 4. P. 714–721.

# ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И ПОЛИАНИОНОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ КАК КОМПОНЕНТЫ УСТОЙЧИВЫХ К СМЫВАНИЮ БИОЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

#### В.А. Пигарева, В.И. Марина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова <u>e-mail: vla\_dislava@mail.ru</u>

Рост биопленок на стенах, мебели и оборудовании в пищевых цехах приводит к заражению продуктов. Низкомолекулярные биоциды обладают слабой адгезией к поверхностям и быстро развивающейся резистентностью к ним у микроорганизмов. Биоцидные композиции на основе интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) представляют потенциальный интерес для практического применения так как содержат как области со свободными заряженными катионными группами, способными обеспечить и биоцидное действие, и адгезию к гидрофильным поверхностям, так и гидрофобные области, позволяющие улучшить адгезию к гидрофобным поверхностям. В данной работе исследуются свойства водорастворимых ИПЭК на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ), который, как было показано, обладает биоцидной активностью, и двух полиаонионов - полистиролсульфоната натрия (ПСС) и полиакрилата натрия (ПАNа), а также возможность формирования из них антибактериальных покрытий.

Взаимодействие ПДАДМАХ с полианионами изучали методом турбидиметрии. Были определены критические соотношения анионных и катионных групп в составе полимеров  $\chi = [$ полианион]/[ПДАДМАХ], соответствующие водорастворимым ИПЭК. Установлено, что все комплексы состава ниже критического устойчивы к фазовому расслоению в широком диапазоне ионных сил растворов.

Для подтверждения целесообразности дальнейших исследований была оценена биоцидная активность ПДАДМАХ, а также его водорастворимых ИПЭК. Был проведен скрининг антимикробной активности с помощью репортерной бактериальной системы pDualRep2, а также осуществлено сравнение с действием двух низкомолекулярных антибиотиков, левофлоксацина и эритромицина (Ery). Для поликатиона и его ИПЭК были определены минимальные ингибирующие концентрации, при которых происходит полное подавление роста бактерий различных культур. Установлено, что ИПЭК сохраняют антибактериальную активность при увеличении доли полианиона в составе.

Покрытия как на гидрофильных, так и на гидрофобных поверхностях из ПДАДМАХ и его комплексов различного состава получали путем нанесения растворов поликатиона или ИПЭК на поверхность с последующим высушиванием на воздухе, а устойчивость полученных покрытий к смыванию была оценена методами гравиметрии и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что гидрофобизация ПДАДМАХ при помощи выбранных полианионов повышает устойчивость к смыванию покрытий с различных типов поверхностей, как гидрофильных, так и гидрофобных.

Установлено, что исследуемые водорастворимые положительно заряженные комплексы ПДАДМАХ с ПСС и ПАNa способны образовывать устойчивые к смыванию покрытия и при этом обладают биоцидной активностью, что делает такие комплексы перспективными для применения в качестве функциональных антибактериальных покрытий.

#### Благодарность.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования (075-15-2020-775).

#### ДИФФУЗИЯ СПИНОВОГО ЗОНДА ТЕМПОН В ПОЛИ-D, L-ЛАКТИДЕ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ- СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

#### Попова А.А., Голубева Е.Н., Громов О.И.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия Кафедра химической кинетики, «Центр сверхкритических флюидов» nas.popova.04.@gmail.com

Биодеградируемые полимеры активно применяются для создания изделий биомедицинского назначения, например, системы доставки лекарств и других биологически соединений. активных Разработка технологии процессов импрегнации биологически активными соединениями, равномерно распределенными в полимерной матрице, является актуальной задачей, включающей в себя контроль за макроскопическими свойствами процессов импрегнации полимеров (количество введенного вещества, скорость импрегнации), а также их микроскопическими закономерностями (локальное концентрирование, локальная подвижность, и т.д.). Перспективной средой для проведения импрегнационных процессов является сверхкритический диоксид углерода (скСО2). К его преимуществам относятся высокая проникающая способность, относительно невысокие значения критических параметров, а также способность к полному удалению из изделий при нормальных условиях. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спинового зонда ранее был успешно применен для установления закономерностей сверхкритической флюидной импрегнации. В настоящей работе были установлены закономерности процессов импрегнации поли-D,L-лактида (ПЛА) спиновым зондом ТЕМПОН (4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1оксил) в среде скСО2 при разных параметрах состояния, Измерены константы распределения ТЕМПОН в системе полимер-скСО2, свидетельствующие о предпочтительной сорбции ТЕМПОН полимером. Измерены коэффициенты диффузии ТЕМПОН в ПЛА, набухшем в скСО2. В процессе сорбции раствора ТЕМПОН в скСО2 ПЛА наблюдается рост вращательной подвижности зонда, а также его локальное концентрирование на начальном этапе импрегнации. Процесс импрегнации в субкритическом СО<sub>2</sub> приводит к образованию значительного количества локальных неоднородностей в полимерной фазе на начальном этапе импрегнации. Основным процессом является десорбция ТЕМПОН.

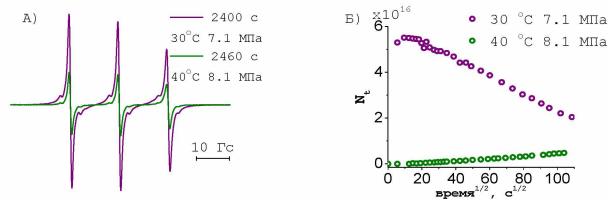


Рис.1. А - Спектры ТЕМПОН в ПЛА при T = 30°C p = 7.1 МПа и T = 40 °C p = 8.1 МПа, E = 10 С E = 10

#### СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА И НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

#### <u>Поцелеев В. В.<sup>1</sup></u>, Трофимчук Е.С.<sup>1</sup>, Успенский С.А.<sup>2</sup>

1. Московский государственный университет, г. Москва 2. Институт синтетических полимерных материалов, г. Москва vladislav.potseleev@chemistry.msu.ru

В настоящее время активно проводится поиск безвредных для организма соединений, включающих себя различные металлы, для применения в диагностике и терапии рака. Так, существенный интерес прикован к синтезу, модификации поверхности и практическому применению наночастиц золота [1]. Однако наночастицы почти не выводятся из организма, что вызывает определенную обеспокоенность при использовании их в диагностике и терапии рака. Было выявлено [2], что AuNPs даже в низкой (не летальной) дозе довольно быстро накапливаются внутри клеток, хотя и не вызывая их гибели, но в то же время приводя к повышенному стрессу эндоплазматического ретикулума.

Наиболее безопасно применение препаратов, содержащих золото, в виде комплексных соединений. При этом получать комплексные соединения золота возможно в пористых полимерных матрицах. Однако полученный материал должен быть биосовместимым, нетоксичным и биорезорбируемым. Поэтому в качестве такой полимерной матрицы был выбран полимер молочной кислоты, полилактид (ПЛ).

В настоящей работе изучены комплексные соединения золота с аминокислотой цистеином, а также представлена методика их синтеза. Проведены исследования структуры полученных композиций различными методами: <sup>1</sup>Н-ЯМР, электронной и рентгеновской дифракции. Установлена зависимость размера частиц комплексных соединений от величины рН в раствор при помощи динамического светорассеяния. Также разработан подход синтеза и инкапсуляции комплексного соединения золота в матрицах ПЛ, полученных по механизму делокализованного крейзинга, как описано в [3], и изучена кинетика его выделения в раствор фосфатного буфера с рН=9 при 37°С в течение 6 недель. Данное исследование может послужить дальнейшему развитию синтеза комплексных соединений золота при создании препаратов для тераностики.

#### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования науки России (грант № FFSM-2022-0003)

- [1] S. Koryakin, Central European Journal of Biology, 2014, V.9, PP. 922-930.
- [2] N. Gunduz, Scientific Reports, **2017**, *V. 7*, P 40493.
- [3] E. Trofimchuk. 2020, V. 30, P 171-173.

## СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ИХ ЛОКАЛИЗАЦИЕЙ В РАСТВОРАХ ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА В ХОДЕ ПЕРЕХОДА КЛУБОК-ГЛОБУЛА

Рубцов Д.А.1, Зубанова Е.М.1

І. МГУ имени М.В. Ломоносова

dmitrii.rubtsov@chemistry.msu.ru

Термочувствительные полимеры — это класс «умных полимеров», которые резко меняют свои физико-химические свойства, чаще всего растворимость, при изменении температуры. Наиболее распространены полимеры с нижней критической температурой растворения (НКТР). Такие полимеры растворимы в полярных жидкостях, а при нагревании претерпевают фазовый переход клубок-глобула. Полимерные цепи частично дегидратируются за счет разрыва водородных связей и сворачиваются в компактные глобулы, что может приводить к разделению фаз в растворе.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спинового зонда ранее была использована для изучения структуры и динамики неоднородностей, образующихся в результате перехода клубок-глобула в водном растворе поли-N-изопропилакриламида (ПНИПАМ) [1]. В ходе фазового перехода спиновый зонд может захватываться коллапсирующей полимерной глобулой, что приводит к изменению формы спектров ЭПР. Применение в качестве зондов стабильных нитроксильных радикалов, спектры ЭПР которых очень чувствительны к окружению, позволяет оценивать подвижность и полярность глобул.

В настоящем докладе обсуждается влияние строения нитроксильных радикалов, в том числе их гидрофобности и размера, на их локализацию в водных растворах ПНИПАМ в ходе перехода клубок-глобула. В качестве спиновых зондов использовались нитроксильные радикалы 4-гидрокси-ТЕМПО-бензоат и метил-5-ДОКСИЛ-стеарат. Для получения надежных магнитно-резонансных и динамических параметров радикалов в глобуле были использованы ионы Cu<sup>2+</sup> для подавления сигнала быстровращающихся радикалов в водной фазе за счет спинобменного взаимодействия. Проведенное математическое моделирование спектров ЭПР, зарегистрированных при температурах 25-80°С, позволяет получить магнитно-резонансные параметры и доли радикалов во внешнем водном растворе и в полимерной глобуле в ходе фазового перехода. Показано, что сродство к полимеру и его размер определяют распределение зонда в системе полимер-вода при температурах выше НКТР.

#### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-73-00062).

#### Ссылки

[1] Zubanova E.M.; Kostjuk S.V.; Timashev P.S.; Rochev Y.A.; Kokorin A.I.; Melnikov M.Ya.; Golubeva E.N. Polymers, **2021**, 13, 3829.

#### ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЖИДКО КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФОТОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

#### Совдагарова Е. Р., Бугаков М. А., Бойко Н. И.

МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия E-mail: elizaveta.sovdagarova@chemistry.msu.ru

Интенсивное развитие фотоники и оптоэлектроники приводит к растущей потребности создания новых "умных" материалов, роль которых могут играть фоточувствительные жидкокристаллические (ЖК) эластомеры на основе ЖК триблок-сополимеров. Такие блок-сополимеры объединяют в себе анизотропию физических свойств и чувствительность к внешним полям жидких кристаллов с механическими свойствами полимеров, в частности высокоэластической деформацией, позволяя управлять характеристиками таких материалов как с помощью света, так путем механических полей.

В работе разработан подход к синтезу ЖК триблок-сополимеров метакрилового ряда АВА типа, где субблок А является фоточувствительным и образует ЖК фазу за счет наличия азобензольных фрагментов, а субблок В состоит из звеньев поли[додецилметакрилата] (Рис. 1). Для синтеза блок-сополимеров использовали метод ОПЦ-полимеризации, реализация механизма которого доказана исследованием кинетики процесса. Блок-сополимеры имеют примерно равную степень полимеризации фотохромных субблоков, но отличаются строением концевого заместителя в азобензольном фрагменте (Рис. 1), в роли которого выбрана полярная (-CN) или неполярная (-n-C4H9) группа. Полученные полимерные соединения были охарактеризованы методами ГПХ и ЯМР спектроскопии.

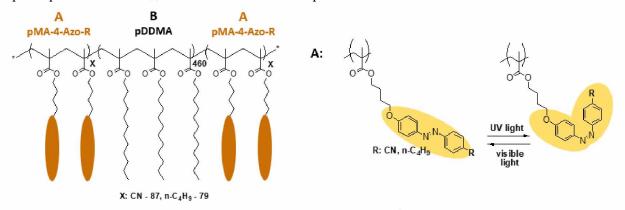


Рис. 1. Схематическое строение макромолекул изученных блок-сополимеров

Фазовое поведения синтезированных полимеров исследовали методами ДСК и поляризационной оптической микроскопией. Установлено, что для блок-сополимеров характерны две температуры стеклования, -55 °C и 80–90°C, отвечающие центральному аморфному и периферийным ЖК субблокам, соответственно.

Механические свойства пленок блок-сополимеров на растяжение исследовали до и после УФ облучения ( $\lambda$ =370 нм). Установлено, что для блок-сополимера с неполярными заместителями в азобензольных фрагментах характерно высокое, до 250%, максимальное удлинение, по сравнению с 15%, полученными для другого блок-сополимера. При этом УФ облучение пленок блок-сополимеров может приводить к уменьшению их модуля Юнга и предела прочности, а также увеличивать максимальное удлинение.

#### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-13-00055

#### ФОТОАКТИВНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИЛЬСКОГО КРАСНОГО И МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

#### Соловей А.Р., Звонова А.А., Сорочинская С.А., Слепова О.А.

Студентка 3 курса специалитета химического факультета МГУ Кафедра высокомолекулярных соединений Лаборатория структуры и механики полимеров e-mail: arina.solovey.2002@mail.ru

Экологические вопросы представляют собой актуальные проблемы XXI века и требуют разработки инновационных высокоэффективных стабильных сенсорных материалов для контроля условий безопасности и экологического мониторинга окружающей среды. Основные требования к чувствительным материалам связаны с их эффективным и быстрым откликом на действие анализируемых веществ и удобным практическим использованием.

Нильский красный (НК) — высокофлуоресцентный сольватохромный органический гидрофобный краситель. НК является многообещающим флуорофором с ценными характеристиками: высокий квантовый выход, фотостабильность и сольватохромизм, нетоксичность, низкая стоимость, простота в использовании. С помощью НК в качестве зонда можно оценивать полярность среды и отслеживать ее изменения.

Важной задачей является подбор подходящей матрицы, которая не только удовлетворит всем требуемым параметрам, но и станет удобной в применении. В работе представлен современный подход к созданию стабильных фотоактивных нанокомпозиционных материалов мезопористых матриц полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полученных при деформировании по механизму крейзинг в присутствии физически активных жидких сред. Методом пассивного влажного импрегнирования НК из насыщенных растворов вводили в чистые полимерные матрицы. гибридные нанокомпозиционные Полученные материалы отличаются однородным распределением частиц по объему матрицы. Показано, что сохраняются важнейшие характеристики сенсорной добавки: НК проявляет сольватохромный характер и в твердом состоянии, находясь в полимерной матрице.

Нильский красный в мезопористых полимерных матрицах может быть использован как микрозонд для идентификации полимеров и введенных в них добавок. Также гибридные нанокомпозиционные материалы на основе НК и ПЭВП матриц могут служить эффективными универсальными сенсорами многократного действия на изменение полярности окружающей среды.

# Фотоактивные органо-неорганические полимерные материалы на основе мезопористых матриц и солей европия (+3): синтез, свойства и прикладные аспекты

#### Сорочинская С.А., Аржакова О.В

MГУ, химический фак-т, НИЛ Структуры полимеров sonyasorochinskaya@yandex.ru

Создание эффективных фотооптических нанокомпозиционных материалов (ФНМ) и разработка на их основе современных высокочувствительных датчиков, способных к регистрации температуры, представляет собой актуальное направление современного материаловедения.

Целью данной работы является создание ФНМ на основе мезопористых полимерных матриц (МПМ) политетрафторэтилена (ПТФЭ), при введении в их объеме фоточувствительной добавки, способной эффективно люминесцировать, а также исследование спектральнофлуоресцентных характеристик полученных материалов. В качестве сенсорной добавки выбрана соль европия Eu(Bz)<sub>3</sub>Phen, которая является высокоэффективным люминофором, в работе проведен ее синтез. Данный люминофор известен своими преимуществами: большие времена жизни возбуждённого состояния, узкие полосы люминесценции с постоянным положением в видимой области спектра. Но наивысшую эффективность он показывает в наносостоянии, для получения материала с такого размера частицами подходят МПМ. Выбор ПТФЭ в качестве исходного полимера для создания МПМ в первую очередь обусловлен высокой химической и температурной инертностью, что является основополагающим фактором в термометрии.

МПМ на основе ПТФЭ получены по механизму межкристаллического крейзинга в присутствии физически активных жидких сред, пористость составила 50%, размеры лимитирующих пор до 10 нм. Проведена работа по выбору оптимальных условий введения добавки, подобран растворитель, способный проникать в полимер, использован новый метод силового циклического импрегнирования. В результате получены фотоактивные материалы, содержание люминофора в которых согласно гравиметричесим измерениям составляет 1,2%, прокрашивание по всей толщине.

Исследованы фотоактивные свойства материала: люминофор находится в наноразмерном состоянии, отклик на спектрах совпадает с откликами вводимой соли европия и хорошо разрешен, дан сигнал несмотря на меньшую концентрацию люминофора. Проведена термическая пост-обработка, благодаря которой распределение добавки стало более равномерным. Таким образом, в работе синтезирован люминофор Eu(Bz)<sub>3</sub>Phen, выбраны матрицы и условия введения добавки, охарактеризованы свойства. Данные материалы способны использоваться в высокотемпературной термометрии, которая обладает большим количеством областей применения.

Особая благодарность Целых Л.О. и Чаплыгину Д.К. за помощь в проведении работы.

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ И ХИТОЗАНА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПОЧВЕННЫХ КОНДИЦИОНЕРОВ

#### Титкина К. А., Ильясов Л. О., Панова И. Г.

<sup>1</sup>МИРЭА — Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет

E-mail: palionaya2015@yandex.ru

Перспективу для решения проблем деградации почв за счет эрозии и дефицита в почвах влаги открывает возможность использования почвенных кондиционеров на основе интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) [1]. Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия ксантана и хитозана в виде ИПЭК для получения ионно-сшитых поликомплексов для стабилизации неструктурированного модельного грунта (кварцевого песка) и для улучшения его гидрофизических свойств. Ксантан и хитозан – природные биоразлагаемые полисахариды, что дает значительный выигрыш в экологическом аспекте в сравнении с синтетическими полимерами.

Свойства и структура полученных комплексов изучены методами электрофоретического светорассеяния, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, равновесного центрифугирования и СЭМ. Изучена устойчивость в водно-солевых растворах. Полимер-почвенные композиты (ППК) получены послойным нанесением растворов полиэлектролитов на поверхности почв. Механическая прочность ППК исследована методом пластометра Ребиндера.

Показано, что с увеличением содержания комплекса в песке прочность покрытия возрастает, что значительно повышают устойчивость почвы к внешним механическим воздействиям. Анализ кривых водоудерживания показывает, что наличие комплекса значительно повышает влагоудерживающие свойства песчаной почвы. Изучено, что ИПЭК устойчивы в растворах соли вплоть до 0,5 молярной, однако в 1 молярной растворяются в силу электростатического экранирования низкомолекулярными противоионами. На микрофотографиях композитов видны полимерные прослойки, способствующие скреплению частиц песка; они формируются не только в областях контакта твердых дисперсных частиц, но и между частицами. При этом сохраняется пористая структура, способствующая сохранению воздухо- и влагообмену в субстрате.

образом, на основе ИПЭК ксантана и хитозана онжом получать стабилизирующие полимерные композиции c целью рекультивации вышедших использования деградированных территорий, свалок, борьбы опустыниванием, противоэрозионной обработки земель и т.д.

#### Благодарности:

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-29-05036 мк.

#### Список литературы:

[1] Irina G. Panova, Dolgor D. Khaydapova, Leonid O. Ilyasov, Aminat B. Umarova, Alexander A. Yaroslavov. Colloids and Surfaces A. 590, 124504 (2020).

## СОЗДАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И ГЕМИНА ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

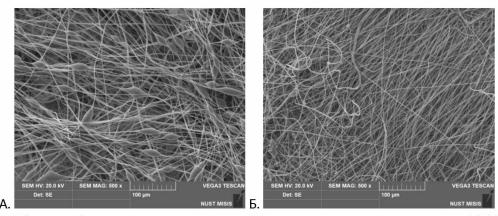
#### Тюбаева П.М., Лобанов А.В., Ольхов А.А., Попов А.А.

ФГБУН ИБХФ им. Н. М. Эмануэля ФГБОУ ВО РЭУ им. Г. В. Плеханова polina-tyubaeva@yandex.ru

Актуальной задачей является разработка композиционных волокнистых материалов на основе биополимеров и модифицирующих добавок для регенеративной медицины. В работе предложен подход к модификации структуры и свойств волокон на основе поли-3-гидроксибутирата (ПГБ), полученных методом электроформования, за счет использования молекулярных комплексов гемина.

Для получения волокнистых материалов использовали полукристаллический биоразлагаемый полимер поли-3-гидроксибутират с молекулярной массой 206 кДа, плотностью 1,248 г/см<sup>3</sup> и степенью кристалличности 59%. В качестве модифицирующей добавки был выбран тетрапиррольный комплекс, содержащий атом железа, из класса порфиринов природного происхождения – гемин.

Важно подчеркнуть, что введение гемина в матрицу ПГБ оказало существенное влияние на структуру и свойства производимых волокон. Малые концентрации гемина (1–5% масс.) вносили значительный вклад в процесс формования волокон за счет роста электропроводности и снижения вязкости раствора полимера. В результате удалось получить более равномерные, бездефектные волокна меньшего диаметра (Рис. 1). Средний диаметр волокон снизился с 3,5 мкм до 1,8 мкм при введение 5% гемина.



**Рис. 1.** Микрофотографии волокон на основе ПГБ, полученных при введение 0% (A) и 5% (Б) гемина.

Кроме того, введение 1-5% мас. гемина оказывает существенное влияние на надмолекулярную структуру ПГБ, способствует совершенствованию кристаллической фазы полимера. Вследствие влияния на морфологию волокон и на надмолекулярную структуру полимера, добавление гемина приводит к улучшению прочностных характеристик материала: относительное удлинение увеличивается в 1,5 раза, предел прочности при растяжении увеличивается в 3 раза. Подтверждена антимикробная активность геминсодержащих материалов в отношении *E. coli* и *S. Aureus*.

#### Благодарность

Данная работа выполнена при финансировании Гранта Президента МК-1651.2022.1.3.

#### СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭПОКСИАРИЛОКСИЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ

Фам Ван Тхуан, Губанов Д.Н., Биличенко Ю.В., Киреев В.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева. E-mail: phamthuan9011@gmail.com

Функциональные эпоксиорганофосфазены (ЭФ) в качестве модифицирующих добавок к эпоксидным олигомерам (ЭО) придают композиционным материалам на основе последних повышенную стойкость к горению, улучшенные механические характеристики, увеличивает термическую устойчивость. На данный момент одним из способов улучшения свойств эпоксидных смол является введение в их состав ЭФ [1, 2] в качестве активного модификатора и отвердителя [2].

Для получения смешанных олигомерных арилоксициклофосфазенов в данной работе использовали гексахлорциклотрифосфазен ( $\Gamma X\Phi$ ), а в качестве заместителей были выбраны 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол), обладающий антисептическими и противовоспалительными свойствами и дифенилолпропан (бисфенол A), который достаточно стабилен и при этом с легкостью подвергается реакции эпоксидирования.

На первом этапе проводили взаимодействие  $\Gamma X\Phi$  с 4-аллил-2-метоксифенолятом натрия при мольном соотношении 1:3,5 в среде диоксана при  $102^{\circ}C$ , 5 ч. По данным  $9MP^{-31}P$  спектроскопии полученный продукт представляет собой смесь арилоксихлорфосфазенов ( $4PX\Phi$ ), со степенью замещения хлора 9DP от 3 до 4.

Затем осуществляли реакцию синтезированного  $ApX\Phi$  с бисфенолом при мольном соотношении 1:7 в присутствии  $K_2CO_3$  (в среде ацетоннтрила при  $82^{\circ}C$ , 13 ч).

$$P_{3}N_{3} \leftarrow O \longrightarrow P_{3}N_{3} \longrightarrow$$

Синглет при 8,7 м.д. на фосфорном спектре конечного продукта подтверждает полное замещение атомов хлора в фосфазеновом цикле на эвгенольные и бисфенольные группы.

Синтезированные смешанные (4-аллил-2-метоксифенокси)-(4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропан) циклотрифосфазены в дальнейшем подвергали эпоксидированию в присутствии КОН (в среде эпихлоргидрина при 60°С, 3 ч). На MALDI-TOF масс-спектре содержат только сигналы продуктов полного эпоксидироваия.

Полученные эпоксифосфазены могут быть использованы в качестве модификаторов промышленных эпоксидных олигомеров.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2022-0010.

- [1] Liu, H. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application inhalogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flameretardancy / H. Liu, X. Wang, D. Wu // Polym. Deg. Stab. 2014. Vol. 103. Iss. 1. P. 96 112.
- [2] Xiaojun, G. Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives / G. Xiaojun, W. Hao, H. Xiaobin et al. // Journal of Macromolecular Science, Party A: Pure and Applied Chemistry. 2010. Vol. 47. P. 828 832.

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ: СИНЗЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

#### Чаплыгин Д.К., Боброва Д.В., Хурлапова М.А., Югай Э.В.

Студент 5-го 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 нового поколения функциональных композитных материалов типа «соль в пористой матрице» (СПМ) представляет собой актуальное направление современного материаловедения. Данные материалы получили широкое распространение в системах для накопления и хранения энергии (energy storage), разделения и очистки газов, в системах с фазовым превращением, для получения воды (water harvesting), кондиционерах пассивного типа, тепловых машинах адсорбционного типа и пр. Традиционные подходы к созданию такого рода СПМ систем включают в себя заполнение пористых материалов (силикагелей, вермикулита и пр.) кристаллогидратами неорганических солей. Однако, эффективность получаемых СПМ материалов ограничена выбором исходных матриц, в которых при введении солей могут протекать побочные процессы набухания и агломерации частиц.

В работе предложен современный подход для создания нового класса СПМ материалов на основе мезопористых полимерных матриц с использованием экологически безопасной и научно обоснованной стратегии крейзинга полимеров. Преимуществом метода крейзинга является возможность создания наноструктурированных мезопористых матриц на основе промышленных полимеров и введения в их объем различного рода модифицирующих добавок, включая соли неорганических соединений. Наноструктурированные мезопористые полимерные матрицы (МПМ) полиэтилена высокой плотности и политетрафторэтилена получены при деформировании полимеров по механизму межкристаллитного крейзинга в присутствии двухфазных эмульсий типа «масло-в-воде» с высоким содержанием воды (более 97 %). Полученные полимерные матрицы были исследованы комплексом методов, включавших оптическую, сканирующую электронную (СЭМ) а также атомно-силовую микроскопии (АСМ). Была установлена зависимость структурно-морфологических свойств получаемых матриц о степени деформации.

Введение неорганических добавок (хлоридов кальция и цинка) проводили методами пассивного и силового влажного импрегнирования из водно-спиртовых Содержание CaCl<sub>2</sub> И ZnCl<sub>2</sub> полученных композитах, определенное В термогравиметрии, достигало 20 и 10 % соответственно. Фазовый состав и характер распределения хлорида кальция в матрицах исследован методами оптической и трансмиссионной электронной микроскопии. Показано, что добавки равномерно распределены по всему объему МПМ в виде сферических наночастиц со средним размером 10 нм. Исследованы сорбционные свойства данных материалов в отношении воды. Показано, что величины сорбции полученных нанокомпозитов неорганическая соль/МПМ сравнимы с эффективностью сорбции СПМ материалов на основе силикагелей.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-13-00178

## КОНТРОЛИРУЕМ СИНТЕЗСОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

#### Чичаров А.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23 <u>aleksandr.tchicharov@yandex.ru</u>

Полимеры из возобновляемых ресурсов все чаще используются в области медицины, но многие их физико-механические свойства уступают синтетическим полимерам. Компенсировать этот недостаток возможно сополимеризациейлактида мономерами. Однако сополимеризация виниловыми ИХ статистическая представляется возможным, поскольку вовлечение в процесс полимеризации требует различных инициирующих систем. Решением проблемы в проекте выступает использование агента обратимой передачи цепи - 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)пентановой кислоты (СДТРА), содержащей группу, способную принимать участие в радикальных процессах (как и виниловые мономеры), и функциональную группу, способную присоединять цепь полилактида. Улучшить физико-механические свойства можно модификацией полилактида блоком синтетического полимера с хорошими свойствами. Использование **CDTP**Апозволит блокмеханическими получать сополимерылактида и виниловыхмономеров.

Целью данной работы является получение блок-сополимеров на основе полилактида и виниловых мономеров (ТБМА, ТБА, МАК, ММА, МА) сочетанием методов

ОПЦ-полимеризации и полимеризации с раскрытием цикла.

В ходе работы получена серия образцов полилактида с использованием в качестве инициатора спиртов различного строения. Дальнейшая их модификация CDTPAпозволила получить полимерный ОПЦ-агент и использовать его в радикальной полимеризации ряда (мет)акрилатов по механизму обратимой деактивации цепи. Такбыла получена серия блок-сополимеров, подтвержден контролируемый характер протекания процесса. Для примера на Рис.1.представлены кривые молекулярно-массового распределения блок-сополимеров ПЛА-6-ПММА, полученных в присутствии ПЛА-СDTPA.

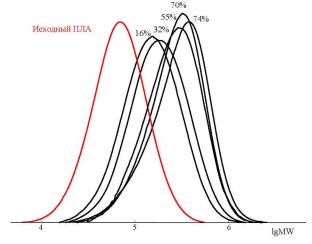


Рис. 1. Нормированные на единичную площадь ММР-кривые сополимеров ПЛА-б-ПММА, полученных при полимеризации ММА в присутствии полимерного агента

#### Ссылки

[1]: Smith, Patrizia& Boyes, Stephen // Journal of Polymer Science. 2020. 1-16.

#### ВОДОРАСТВОРИМЫЕ БЛОКИРОВАННЫЕ ИЗОЦИАНАТЫ ДЛЯ ОКРАСКИ **МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ**

#### Чурилов Ю.В., Силаева А.А., Должанская А.М., Никитина Е.А.

РХТУ им. Д.И. Менделеева yuriychurilov@gmail.com

Метод электроосаждения – высокотехнологичный, экологически полноценный метод получения покрытий на металлических подложках, позволивший решить проблему коррозии для многих изделий машиностроительной отрасли. Технология катодного электроосаждения позволяет получать покрытия из водоразбавляемого материала, в основе которого используются водорастворимые пленкообразующие, при наложении электрического тока [1]. В настоящее время отечественные предприятия не выпускают материалы для нанесения этим методом вследствие утраты технологий и квалифицированных специалистов. Данный материал является двухкомпонентным, состоящим из связующего – эпоксиаминного олигомера, и отвердителя - блокированного изоцианата. Ранее были проведены работы по получению связующего [1]. В данной работе рассмотрены особенности получения отвердителя – блокированного бутанолом изоцианата (преполимер толуилендиизоцианата и триметилолпропана). Для достижения стабильности отвердителя в водной среде было принято решение о его модификации аминным компонентом (диэтиламиноэтанол) [2]. Состав и стабильность при электроосаждении полученных образцов отвердителя (BI100, BI66, BI33) представлена в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты электроосаждения совмещенного водорастворимого блокированного изопианата и эпоксиаминного олигомера

Образец отвердителя	<b>BI100</b>	<b>BI66</b>	BI33
Степень замещения диэтиламиноэтанолом	100%	66,67%	33,33%
Стабильность в воде	Полная	Частичная*	Частичная*
Способность к электроосаждению совместно с немодифицированным адуктом (NMA)	Нет	Да	Да
Способность к электроосаждению совместно с модифицированным жирной кислотой адуктом (АМ)	Нет	Нет	Да
* формируется эмульсия, наблюдается расслаг	ивание через 24	<u> </u> часа	

Следует отметить, что композиция ВІЗЗ+АМ состоит из взаимно стабилизирующихся компонентов и не стремится к понижению напряжения во время электроосаждения, наиболее равномерное и сплошное покрытие получено на основе именно такого сочетания компонентов. Из представленных результатов наблюдается зависимость стабильности процесса нанесения при совмещении отвердителя с аддуктом и степени замещения амином.

#### Ссылки

[1] Ю.В. Чурилов, А.М. Должанская, А.А. Силаева, Н.А. Родионова, Е.О. Точилкина, М.Ю. Квасников Синтез водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и получение покрытий на их основе методом катодного электроосаждения, 2021, Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). C. 360-370

[2] H. Warson, C.A. Finch Application of Synthetic Resin Latices, 2001, V.2, P.1127-1130

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА ПРОПИЛЕНОКСАЛАТА

#### Якимов Н.П., Мелик-Нубаров Н.С.

MГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет nikolai.iakimov@chemistry.msu.ru

Полимерные системы для доставки лекарств широко используются в современной медицине. Наибольший интерес вызывают системы на основе биодеградируемых полимеров. В настоящее время доминирующую роль в этой области играют системы на основе сложных полиэфиров и полиамидов благодаря своей способности к гидролизу и относительной простоте синтеза. Среди полиэфиров относительно слабо изучены полимеры на основе щавелевой кислоты. Носители на основе полиоксалатов чувствительны по отношению к перекиси водорода, которая служит индикатором протекания различных биохимических процессов. Основным подходом к синтезу полиоксалатов является поликонденсация различных диолов с производными щавелевой кислоты. Однако, в литературе есть сообщения о том, что полиоксалаты могут быть получены в ходе полимеризации с раскрытием цикла шестичленных циклических алкиленоксалатов. Этот способ потенциально может позволить получать полимеры различной архитектуры, а также контролировать их молекулярномассовое распределение. В связи с этим, цель настоящей работы состояла в изучении полимеризации с раскрытием цикла пропиленоксалата под действием октаноата олова.

На основе предложенной в литературе методики был проведен синтез мономера из рацемического пропиленгликоля и оксалилхлорида. Структура полученного соединения была подтверждена с помощью <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии. Полимеризацию проводили в массе при температуре 100 °С. Продукты реакции изучили с помощью <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии, гельпроникающей хроматографии и масс-спектрометрии MALDI TOF. Оказалось, что равновесная доля мономера в процессе полимеризации составляет около 2.7 %. При этом в ходе процесса помимо полимеров образуются циклические олигомеры, массовая доля которых составляет около 15%. Кроме того, в ходе реакции наблюдалось выпадение белого осадка. Было установлено, что осадок — оксалат олова (II). Была показана возможность контроля степени полимеризации продукта путем добавления в систему разного количества бензилового спирта. Максимальная степень полимеризации, ограниченная чистотой мономера, составила 10000, дисперсность по молекулярной массе — около 2. Была предложена система для фракционирования полипропиленоксалата на основе тетрагидрофурана и диэтилового эфира.

Таким образом, нами впервые была проведена полимеризация с раскрытием цикла пропиленоксалата в присутствии катализатора и исследованы закономерности этого процесса.

#### Благодарность

Автор выражает благодарность сотрудникам Химического факультета МГУ к.х.н., доценту Будыниной Е. М., к.х.н., с.н.с. Беркович А. К. и в.н.с. НИИФХБ имени А.Н. Белозерского, к.х.н. Серебряковой М. В. за помощь в анализе образцов.

#### Содержание

#### Приглашенные доклады:

Люлин С.В.	1
Чвалун С.Н.	2
Чертович А.В.	3
Молчанов В.С.	4
Устные доклады:	
Бадикова А.Г.	5
Гаспарян К.Г.	6
Григорян И.В.	7
Давыдов Д.А.	8
Жариков А.А.	9
Иванова О.А.	10
Ковалев Д.М.	11
Копнов А.Ю.	12
Копнова Т.Ю.	13
Крюкова Д.Е.	14
Кезнецова Е.К.	15
Кусая В.С.	16
Леднев И.Р.	17
Лукманова А.Р.	18
Малахов С.Н.	19
Петракова В.В.	20
Пигарёва В.А.	21
Попова А.А.	22
Поцелеев В.В.	23
Рубцов Д.А.	24
Совдагарова Е.Р.	25
Соловей А.Р.	26
Сорочинская С.А.	27
Титкина К.А.	28
Тюбаева П.М.	29
Фам Ван Тхуан	30
Чаплыгин Д.К	31
Чичаров А.А.	32
Чурилов Ю.В.	33
Якимов Н.П.	34