

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

**IX Бакеевская Всероссийская с
международным участием школа-
конференция для молодых ученых**

«МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ»

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
им. Н.С. ЕНИКОЛОВА РАН
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РАН
ТУЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Л.Н. ТОЛСТОГО
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ
СОЕДИНЕНИЯМ
РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ФОНД
ООО "СИЛТЕХ"

08 – 12 октября 2023

г.Тула

Председатель конференции — академик РАН Музафаров А.М.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

чл.-корр. РАН Озерин А.Н.
(сопредседатель)
чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.
(сопредседатель)
акад. РАН Алфимов М.В.
акад. РАН Анаников В.П.
акад. РАН Берлин А.А.
чл.-корр. РАН Волынский А.Л.
д.ф.-м.н. Галлямов М.О.
чл.-корр. РАН Куличихин В.Г.
акад. РАН Кукушкин В.Ю.
чл.-корр. РАН Максимов А.Л.
д.х.н. Малкин А.Я.
акад. РАН Минкин В.И.
к.полит.н. Подрезов К.А.
чл.-корр. РАН Пономаренко С.А.
д.х.н. Прокопов Н.И.
акад. РАН Синяшин О.Г.
акад. РАН Хохлов А.Р.
д.ф.-м.н. Юдин В.Е.
чл.-корр. РАН Ярославов А.А.
к.ф.-м.н. Быстрова А.В.
(ученый секретарь)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

д.х.н. Атрощенко Ю.М.
д.х.н. Бермешев М.В.
д.х.н. Серенко О.А.
д.ф.-м.н. Крамаренко Е.Ю.
д.х.н. Кузнецов А.А.
к.х.н. Никишина М.Б.
чл.-корр. РАН Озерин А.Н.
д.х.н. Папков В.С.
д.ф.-м.н. Патлажан С.А.
чл.-корр. РАН Пономаренко С.А.
д.х.н. Сергеев В.Г.
чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.
д.х.н. Шевченко В.Г.
чл.-корр. РАН Ярославов А.А.
к.х.н. Калинина А.А.
д.х.н. Хаширова С.Ю.
д.х.н. Шахкельдян И.В..

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

к.полит.н. Подрезов
К.А.(председатель)
д.пед.н. Ромашина Е.Ю.
Смирнова К.И.
Шушунова Е.В.
к.х.н. Миленин С.А.
к.х.н. Анисимов А.А.
к.х.н. Темников М.Н.
к.х.н. Андропова У.С.
Болдырев К.Л.

Конференция проводится при поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-30030)

Пленарные доклады

Химическая промышленность России: состояние, проблемы, перспективы развития

А.Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза РАН им.А.В.Топчиева

В докладе предполагается представить в сравнении с другими странами мира данные о сегодняшнем состоянии химической промышленности РФ, в том числе о ее развитии в последние 20 лет. Будет дана характеристика особенности сырьевого обеспечения химической промышленности, в том числе для промышленности производства удобрений, газо- и нефтехимии; изменения в структуре используемого сырья в последние годы и на перспективу, в том числе в сравнении с другими странами. Обсуждается роль попутного газа и нефти в обеспечении химической промышленности необходимым ресурсами.

Предполагается привести сравнительные данные по структуре и месту химической промышленности в российской экономике, в том числе в сравнении с лидерами (КНР, США, ЕС), сделав акцент на ограниченности ассортимента продукции, невысоком уровне диверсификации производства, низкой доле продукции с высокой добавленной стоимостью. Последнее отражается в существенной импортозависимости по продуктам средне- и малотоннажной химии, не говоря о продукции тонкого органического синтеза. При существенных успехах в азотной промышленности и производстве крупнотоннажных полиолефинов, в РФ отсутствует продукция средних переделов, что создает «бутылочное горлышко» по сырью для малотоннажной химии.

Существенно значение для перспектив развития химической промышленности имеет практически 100% зависимость от зарубежных технологий. Сравнение политики в области создания и внедрения отечественных технологий с развитыми странами показывает хроническое недофинансирование сферы исследований и разработок, что в сложившейся ситуации не всегда позволяет создавать даже собственные реплики технологий 30-40 летней давности СССР и зарубежных стран. В сочетании с отсутствием в РФ технологического бизнеса, связанного с реализацией технологий это делает страну зависимой от импорта технологий из КНР и закрепляет технологическое отставание в химической промышленности.

Создание кремнийорганических мономеров и полимеров с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения

*С. А. Миленин^{1,3}, В. А. Аристова^{1,2}, И. И. Беликова^{1,2}, К. А. Безлепкина^{1,3},
С. Н. Ардабьевская^{1,3}, К.С. Клокова¹, А. И. Рыжков¹, Д. А. Мигулин¹, Ф. В. Дроздов^{1,3},
Г. В. Черкаев¹, А. М. Музафаров¹*

¹ Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

³ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

*e-mail: cephe@mail.ru

Кремнийорганические молекулы и материалы на их основе имеют большое значение в современной химической промышленности и научных исследованиях. Их активно используют в медицине, машиностроении, авиакосмической промышленности, сельском хозяйстве и многих других областях, включая бытовую и промышленную химию.

Введение в структуру кремнийорганических молекул органических заместителей и функциональных групп различной природы является, в свою очередь, определяющим синтетическим шагом на пути создания материалов на их основе.

В нашей работе нами разработан комплексный подход к получению широкого круга кремнийорганических мономеров и полимеров с использованием реакций азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAЦ). Данная реакция позволяет эффективно вводить в структуру силанов и силоксанов органические заместители, содержащие различные гетероатомы, с образованием триазольного цикла, чего трудно достичь другими синтетическими подходами. Такой подход существенно расширяет области применения кремнийорганических материалов.

Здесь мы представим наши последние достижения в области модификации кремнийорганических мономеров и полимеров с использованием гомогенного и гетерогенного каталитического процесса CuAAЦ.

Работа выполнена при поддержке Правительства Тульской области (постановление от 30.12.2021 № 899) в рамках Соглашение №11 от 07 сентября 2022 и РНФ № 21-73-10082.

Селективное гидросилилирование и дисилилирование циклоалкенов – перспективные методы синтеза кремнийсодержащих карбоциклических мономеров

М.А. Гусева,¹ Д.А. Алентьев,¹ К.В. Зайцев,^{1,2} М.В. Бермешев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

²Московский Государственный Университет, Химический факультет

*e-mail: bmrv@ips.ac.ru

Перспективными материалами для ряда современных высокотехнологичных областей, таких как опто- и микроэлектроника, мембранное разделение, являются полимеры с кремний- и германийорганическими группами в боковых заместителях. Такие полимеры, как правило, обладают уникальной комбинацией основных эксплуатационных характеристик с высокой термической и химической стабильностью, низким влагопоглощением. Варьирование природы кремний- и германийорганического заместителя позволяет более тонко регулировать свойства синтезируемых полимеров и, таким образом, получать полимеры с заданными параметрами. Однако доступность полимеров такого типа является ключевой проблемой. Так, например, «краеугольный камень» в получении таких полимеров – трудоёмкий и затратный синтез соответствующих мономеров с использованием металлоорганических реагентов и органохлорсиланов. Создание и развитие простых подходов к кремний- и германийсодержащим мономерам сделают соответствующие полимеры более доступными и привлекательными как для фундаментальных исследований, например, изучения взаимосвязей «структура – свойства», так и для практических применений в различных областях.

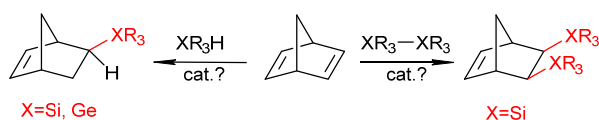


Рис. 1. Подходы к синтезу экзо-производных норборнена.

В докладе планируется рассмотреть одностадийные методы синтеза высокоактивных элементоорганических карбоциклических мономеров из коммерчески доступных исходных соединений на примере модельной реакции гидросилилирования/гидрогермирования норборнадиена-2,5 и малоисследованную в химии элементоорганических соединений реакцию каталитического бис-силилирования/бис-гермирования норборнадиена-2,5. Кроме того, в докладе будут представлены результаты по получению и изучению свойств полимеров на основе продуктов этих реакций.

«Жизненный цикл» полимерного материала: Текущее состояние, проблемы и перспективы

А.А. Ярославов

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет
e-mail: yaroslav@belozersky.msu.ru

Полимерные материалы рассчитаны на ограниченный срок эксплуатации, в связи с чем все более актуальной становится проблема минимизации полимерных отходов, а также их последующей утилизации. Минимизация полимерных отходов может быть осуществлена либо за счет их вторичной переработки (что требует их отдельного сбора и сортировки), либо за счет развития безотходных технологий замкнутого цикла. Конечная утилизация полимерного материала происходит при захоронении в почву на свалке, а также при сжигании на мусоросжигательном заводе. В докладе рассматриваются основные научные проблемы, которые связаны с оптимальным планированием всех стадий жизненного цикла полимерного материала – производства, эксплуатации и утилизации.

Polymer Networks: From Architecture to Properties and back to Architecture

Sergei S. Sheiko

Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, NC 27516, USA

Our lives cannot be imagined without polymer networks ranging from synthetic rubber to biological tissues. Conventional approaches to network construction rely on trial-and-error mixing of assorted monomers, crosslinkers and diluents, where the resulting properties of elastomers and gels are heavily controlled by their chemical composition. This approach to property control is ineffective and imprecise. Recently, we have proposed to tune physical properties by network architecture without using additives and altering chemical composition at all. We took advantage of brush-like macromolecules that are defined by a well-defined set of structural parameters including side chain length, grafting density, and crosslink density. The range of parameters can be further expanded by employing brush-like graft copolymers that allow the construction of physical networks. The multiplicity of architectural parameters enabled controlling distinct properties such as modulus and swelling ratio independently of one another. They also allowed for programmable encoding of pressure-sensitive adhesion without using tackifiers and plasticizers. As such, the design-by-architecture approach has become a prominent tool in soft matter design.

However, despite the successful application of network to controlling properties of elastomers and gels, the internal organization of networks remains a sealed “black box”. While many studies have shown how network properties respond to variation of structural parameters, no method currently exists that would allow decoding the network structure from its properties. We addressed this problem by analyzing networks non-linear response to deformation to quantify their crosslink density, strand flexibility, and fraction of stress-supporting strands. The decoded structural information enables quality control of network synthesis, comparison of targeted to actual architecture, and network classification according to the effectiveness of stress distribution. The developed forensic approach is a vital step in future implementation of artificial intelligence principles for soft matter design.

Динамика однородных и многофазных полимерных жидкостей при течении в микроканалах

С.А. Патлажан^{1,2*}, Д.Е. Рошин¹, И.В. Кравченко²

¹ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова, РАН

² ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

*e-mail: sapat@yandex.ru

В докладе обсуждается ряд эффектов, связанных с особенностями течения ньютоновских и неньютоновских полимерных сред в микроканалах при малых числах Рейнольдса, которые были установлены экспериментально и методами компьютерного моделирования. Будут рассмотрены следующие вопросы: 1) гидродинамическое сопротивление псевдопластичных полимерных жидкостей в микроканалах с переменным сечением, 2) закономерности формирования микрокапель в коаксиальных капиллярах и параллельных микроканалах с Т-образными соединениями, а также 3) особенности деформационного поведения и устойчивости композитных капель в микроканалах с резким сужением.

Будет показано, что гидродинамическое сопротивление псевдопластичных растворов полимеров в микроканалах с резким сужением и расширением тесно связано с устойчивостью вихревого течения на выходе из узкой части канала. В частности, гидродинамическое сопротивление падает до минимума при совпадении числа Рейнольдса с критическим значением, соответствующим бифуркационному переходу от симметричного к асимметричному распределению вихрей¹.

Будут продемонстрирована эволюция вихрей в микрокаплях, формирующихся в коаксиальных капиллярах при разных расходах дисперсной и сплошной среды², выявленная методом трассерной визуализации скорости частиц (PIV). Такие результаты представляют интерес для оценки эффективности смешивания жидкостей в микрокаплях. С другой стороны, размер и частота формирования микрокапель в Т-образных микроканалах чувствительны не только к расходам дисперсной и сплошной фаз, но также зависят от динамического контактного угла. При генерации микрокапель в параллельных микроканалах наблюдается ряд неустойчивостей картин течения, вид которых зависит от реологических свойств жидкостей микрокапель³.

Обсуждается также деформационное поведение и устойчивость одноядерных композитных капель при течении в микроканале с резким сужением. Данное исследование мотивировано поиском условий формирования устойчивых композитных микроволокон. Проанализирована эволюция структуры и динамика деформации композитной капли в зависимости от капиллярного числа, относительных вязкостей ядра и оболочки, межфазных натяжений и относительного размера ядра⁴. Показано, что значительное растяжение ядра и оболочки композитной капли возникают при большой вязкости оболочки, либо при малой вязкости ядра. Выявлен новый механизм распада композитной капли, который обусловлен дестабилизирующим влиянием со стороны ядра капли.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и образования РФ (проект FFZE -2022-0010).

¹ Roshchin D., Kravchenko I., Fu T., Patlazhan S. *Chem. Eng. Sci.* 2023, 281(11), 119169.

² Vagner S.A., Patlazhan S.A., Serra C.A., Funfschilling D. *Phys. Fluids*. 2021, 33(7), 072010.

³ Wang Z., ..., Patlazhan S.A., Fu T. *Chem. Eng. Journal*. 2023, 471(9), 144303.

⁴ Vagner S.A., Patlazhan S.A. *Phys. Fluids*, 2023, 35(3), 032009.

Влияние древовидной структуры дендримеров на их конформационное поведение при внешнем воздействии

А.О. Курбатов^{1,2}, Н.К. Балабаев³, К.А. Литвин¹, Е.Ю. Крамаренко^{1,2}*

¹Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Физический факультет

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

³Институт математических проблем биологии - филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН

*e-mail: kram@polly.phys.msu.ru

Из-за отсутствия специфических взаимодействий карбосилановые дендримеры являются идеальными модельными системами для изучения влияния сверхразветвленной регулярной структуры на поведение молекул в разных условиях. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по свойствам полибутилкарбосилановых дендримеров в блоке в зависимости от функциональности ядра и точек ветвления. Следует отметить два интересных явления, наблюдаемых экспериментально. Во-первых, расплавы дендримеров низких генераций являются жидкостями, в то время как расплавы дендримеров высоких генераций ведут себя скорее как твердые тела. Такой переход осуществляется за один шаг генерации и зависит от структурных параметров дендримера. Было показано, что переход для гомологического ряда с тетрафункциональным ядром и трехфункциональными точками ветвлений происходит между 5-ой и 6-ой генерациями и сопровождается колоссальным (на шесть порядков) ростом вязкости расплава¹. Во-вторых, в расплавах дендримеров высоких генераций может наблюдаться жидкокристаллическое упорядочение молекул².

В докладе будут представлены результаты компьютерного моделирования конформационного поведения одиночных полибутилкарбосилановых дендримеров при сжатии между непроницаемыми плоскими поверхностями, позволяющие оценить упругость молекул, играющую большую роль в многочастичных взаимодействиях. Изучены дендримеры разных генераций, принадлежащие к двум гомологическим рядам с тетрафункциональным ядром и трех- и четырехфункциональными точками ветвления. Анализ зависимости внутренней энергии дендримеров от расстояния между стенками позволил определить критическую степень сжатия, при которой дендримеры способны менять свою форму без потери энергии. Выявлено влияние номера генерации и функциональности точек ветвления на количество контактов со стенками, распределение плотности и изменение формы. Характер упругого отклика, который является сильно нелинейным, был проанализирован при различных сжатиях в зависимости от архитектуры и генерации дендримера. Полученные результаты полезны для дальнейших исследований пленок дендримеров при сжатии, а также могут послужить основой для разработки модельных представлений, описывающих динамику расплавов дендримеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-30030).

¹ Vasil'ev V.G., Kramarenko E.Y., Tatarinova E.A., Milenin S.A., Kalinina A.A., Papkov V.S., Muzafarov A.M. *Polymer*. 2018, **146**, 1–5.

² Bakirov A.V., Tatarinova E.A., Milenin S.A., Shcherbina M.A., Muzafarov A.M., Chvalun S.N. *Soft Matter* 2018, **14**, 9755–9759.

Полимерные композиционные материалы для перспективных технологий

В.Е.Юдин^{1,2*}, В.М.Светличный¹, И.П.Добровольская^{1,2}, А.Л.Диденко¹, Г.В.Ваганов^{1,2}

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН)

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ)

*e-mail: yudinve@gmail.com

В ИВС РАН ведутся разработки оригинальных, кристаллизующихся из расплава полиимидных термопластов, которые перспективны в качестве материалов для 3D-печати, а также связующих для угле-, стекло- и органопластиков. Синтезируемые в ИВС РАН полиимиды сочетают в себе достоинства известных на мировом рынке аморфных полиэфиримидов типа ULTEM или EXTEM и частично кристаллического полиэфирэфиркетона (ПЕЕК). Введение в полиимид в качестве нуклеантов углеродных наночастиц позволяет не только сократить время кристаллизации связующего, но и повысить вязкость межслоевого разрушения композита. Результаты работы могут стать основой для получения сложнопрофильных изделий, применяемых в атомной промышленности (элементы нейтронной защиты), авиации (тракты горячих газов в двигателях, конструкции в гиперзвуковых самолетах), судостроении (пожаробезопасные конструкции газозовов, электроизоляционные материалы судовой силовой электротехники), машиностроения (узлы сухого трения), химической и нефтяной промышленности. Использование технологий 3D-печати позволяет расширить область применения термопластичных полиимидных материалов, в том числе, в медицине

Разработка искусственных органов для трансплантологии является актуальной задачей современной медицины. В последнее время для этих целей всё чаще используются полимерные материалы, которые должны обладать биосовместимостью, прогнозируемой резорбцией, отсутствием токсичности как самих материалов, так и продуктов их разложения. Для модификации свойств полимерных материалов, разрешенных для медицинского применения и количество которых крайне невелико, могут быть использованы биосовместимые наполнители, например наноприфириллы хитина, целлюлозы или частицы гидроксиапатита. Структура таких нанокомпозитных матриц обеспечивает хорошую адгезию клеток, их эффективную пролиферацию. Полученные тканеинженерные конструкции могут быть использованы в качестве имплантатов органов или их частей, в частности, кровеносных сосудов, трахеи, пищевода, печени, идентичных тканям реципиента. При создании биоинженерных изделий решается и этическая проблема, связанная с получением донорских органов, необходимых для современной трансплантологии, снижается вероятность осложнений, вызванных аутоиммунной реакцией на трансплантат.

К разработкам ИВС РАН совместно с СПбПУ, способным найти реальное применение в медицинской практике, можно отнести: 1) Биорезорбируемые хирургические шовные нити на основе синтетического полилактида; 2) Биорезорбируемый гемостатический материал на основе хитозана; 3) Электропроводящие кондуиты для регенерации периферических нервов; 4) Композиционные материалы для детской краниопластики на основе биорезорбируемых полимеров; 5) Протезы кровеносных сосудов из резорбируемых полимерных материалов; 6) Полученные методом 3D-печати твердые имплантаты на основе полиимидов для замещения дефектов кости; 7) Тканеподобные структуры, полученные методом 3D-биопечати для тестирования лекарственных препаратов *in vitro*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-13-20001).

Синхротронные методы исследования материалов: современное состояние и перспективы

Д.А. Иванов^{1-4}, А.П. Мельников⁵, С.С. Шейко⁶*

¹Московский Государственный Университет, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

²Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, France

³НТУ «Сириус»

⁴ФИЦ ПХФ и МХ, Черноголовка

⁵Московский Государственный Университет, Химический факультет

⁶Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, USA

*Email: dimitri.ivanov.2014@gmail.com

В докладе будет представлена система методов исследования материалов, сочетающих синхротронное рентгеновское рассеяние и *in situ* физико-химический анализ. В частности, будет описана интеграция сверхбыстрого калориметра на чипе в структуру микро- и нанофокусных синхротронных станций (см. рис.1). Одновременное использование термического и рентгеноструктурного анализа на частотах регистрации двумерных картин рассеяния от 1кГц и выше позволяет проводить быстрые нагревы и охлаждения (от 1000 °C/c) образцов весом от 1 до 100 нг.¹ Такое сочетание методов позволяет эффективно изучать термическое поведение образцов, проявляющих, например, эффект множественного плавления.²

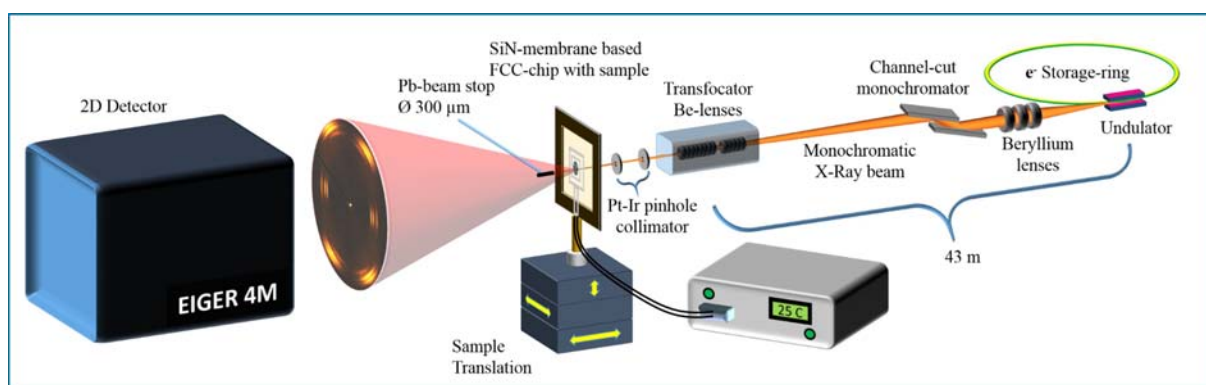


Рис.1. Схематическое изображение сверхбыстрого калориметра на чипе, интегрированного в микрофокусную синхротронную станцию.

Для изучения молекулярных механизмов деформации полимеров в работе было использовано сочетание малоуглового рентгеновского рассеяния с *in situ* деформационной ячейкой. В докладе будет приведен пример изучения деформационного упрочнения на серии щеточных сополимеров, демонстрирующих адаптивное биомиметическое поведение.³

В заключение будут описаны перспективы развития методов мегасайенс, в том числе возможности, связанные с вводом в строй новых синхротронных источников в нашей стране.

¹ Ivanov D.A., et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2023) 148(6), 2211–2231.

² Ivanov D.A., et al. *ACS MacroLetters* (2018) 7, 1426–1431.

³ Sheiko S., et al. *ACS Central Science* (2020) 6(3), 413–419.

Стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны - прекурсоры получения силиконов с четко определенной структурой

А.А. Анисимов^{1,3,4*}, О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹ Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

² Институт синтетических полимерных материалов РАН

³ Тульский государственный педагогический университет

⁴ Московский физико-технический институт

*e-mail: anisimov.ineos@gmail.com

Макроциклические соединения – универсальные строительные блоки для создания новых макромолекулярных систем. Они нашли применение в различных областях химии, биологии и материаловедения. Большое количество работ посвящено использованию каликсаренов, циклодекстринов, краун-эфиров, порфиринов в органической и супрамолекулярной химии. Стоит отметить, что публикаций по использованию силоксановых макроциклов не так много. Это обусловлено сложностью селективного синтеза таких соединений.

В Лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН был разработан направленный синтез стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов из соответствующих металлосилоксанов¹. Данный подход позволяет селективно получать макроциклы различного размера, структуры и функциональности, что не было достижимо с использованием классических синтетических методов кремнийорганической химии.

В данной работе будут представлены данные по синтезу новых металлосилоксанов²³ и стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов⁴⁵⁶⁷. Будут рассмотрены пути синтеза полимерных материалов на основе силоксановых макроциклов – звездообразных полидиметилсилоксанов⁸. Особенности физико-химических свойств и потенциальное практическое применение полученных полимеров также будут рассмотрены в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-10178).

¹ A. A. Anisimov, Y. N. Kononevich, M. I. Buzin, A. S. Peregudov, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. *Macrocyclics*, 9(4):442–452, 2016.

² A. A. Anisimov, P. V. Zhemchugov, S. A. Milenin, A. S. Goloveshkin, U. S. Tsareva, I. S. Bushmarinov, A. A. Korlyukov, R. U. Takazova, Y. A. Molodtsova, A. M. Muzafarov, and O. I. Shchegolikhina. *Journal of Organometallic Chemistry*, 823:103–111, 2016.

³ A. A. Anisimov, Y. N. Kononevich, P. V. Zhemchugov, S. A. Milenin, A. A. Korlyukov, U. S. Tsareva, A. S. Peregudov, P. V. Dorovatovskii, Y. A. Molodtsova, R. U. Takazova, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. *RSC Advances*, 6(26):22052–22060, 2016.

⁴ Y. Vysochinskaya, A. Anisimov, F. Krylov, M. Buzin, A. Buzin, A. Peregudov, O. Shchegolikhina, and A. Muzafarov. *Journal of Organometallic Chemistry*, page 122072, 2021.

⁵ A. Anisimov, M. Temnikov, I. Krizhanovskiy, E. Timoshina, S. Milenin, A. S. Peregudov, F. M. Dolgushin, and A. Muzafarov. *New Journal of Chemistry*, 2021.

⁶ A. A. Anisimov, F. V. Drozdov, Y. S. Vysochinskaya, E. O. Minyaylo, A. S. Peregudov, F. M. Dolgushin, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. *Chemistry - A European Journal*, page chem.202001676, 2020.

⁷ M. V. Shchemelinina, O. I. Shchegolikhina, Y. A. Molodtsova, A. A. Anisimov, A. S. Goloveshkin, E. G. Kononova, M. A. Pigaleva, I. V. Elmanovich, M. O. Gallyamov, and A. M. Muzafarov. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 9(1):69–75, 2016.

⁸ S. Vysochinskaya, A. A. Anisimov, A. S. Peregudov, A. S. Dubovik, V. N. Orlov, Y. N. Malakhova, A. A. Stupnikov, M. I. Buzin, G. G. Nikiforova, V. G. Vasil'ev, O. I. Shchegolikhina, and A. M. Muzafarov. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 57(11):1233–1246, 2019.

Прямой синтез органоалкоксисиланов. Современное состояние, проблемы, последние достижения и перспективы.

М.Н. Темников^{1,2*}, И.Н. Крижановский^{1,2}, Ратников А.К.^{1,2}, А.А. Анисимов^{1,2},
Чистовалов С.М.^{1,2}, А.М. Музафаров^{2,3}

¹Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, г. Тула

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

³Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

*e-mail: temnikov88@gmail.com

Силиконы – наиболее востребованные, с практической точки зрения, элементоорганические полимеры. Они нашли применение практически во всех областях человеческой деятельности.^{1,2} В 2021 году мировой рынок силикона оценивался более чем в 15 000 миллионов долларов США, и, по прогнозам, в течение прогнозируемого периода (2022–2027 годы) рынок будет демонстрировать среднегодовой темп роста более 6,5%.

Сегодня силиконы получают на основе органохлорсиланов. Основным методом получения данных соединений – прямой синтез из кремния и органогалогенида. Очевидный недостаток такого подхода – экологические риски, связанные с использованием больших количеств хлорсодержащих соединений. Другой существенный недостаток – экономический. Разделение смеси органохлорсиланов высокоэнергетозатратный процесс, что обусловлено малой разницей в температурах кипения ($M_2 = 70.2\text{ }^\circ\text{C}$, $M_1 = 66.4\text{ }^\circ\text{C}$, $M_3 = 57.0\text{ }^\circ\text{C}$) этих мономеров.

Альтернативным бесхлорным сырьем для получения силиконов могут быть органоалкоксисиланы.³ Однако сегодня метод их синтеза подразумевает использование все тех же органохлорсиланов.

Разработка прямого синтеза органоалкоксисиланов может решить все вышеописанные проблемы. Помимо исключения хлора из процесса синтеза силиконов, использование органоалкоксисиланов выгодно и экономически. Связано это с тем, разница в температурах кипения, например метилметоксисиланов значительно больше ($M_2 = 82\text{ }^\circ\text{C}$, $M_1 = 102.5\text{ }^\circ\text{C}$, $M_3 = 59.0\text{ }^\circ\text{C}$), что соответственно облегчает процесс их выделения.

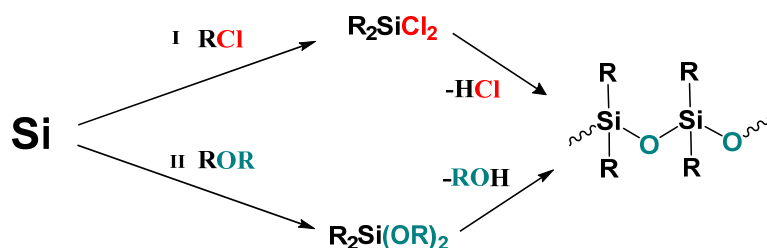


Рис. 1. Подходы к получению силиконов

В настоящем докладе проанализированы основные проблемы, возможные пути их решения, а также последние достижения в области прямого синтеза органоалкоксисиланов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-13-00279).

1 D. E. Katsoulis et.al. *Siloxanes and Silicones*, ed. Vladimir Ya. Lee, Elsevier, 2017, pp. 301–322.

2 M. P. Wolf, G. B. Salieb-Beugelaar and P. Hunziker, *Prog. Polym. Sci.*, 2018, **83**, 97–134.

3 A. A. Anisimov et.al., *Beskhlor'naya Khimiya Silikonov – Doroga V Budushcheye*, ed. A. M. Muzafarov, 'Перо', Москва, 2018, p. 308.

Механизмы гибкости макромолекулярных цепей на примере кремнийсодержащих полимеров

А.П. Филиппов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
afil@imc.macro.ru

Описаны экспериментальные методы – статическое и динамическое рассеяние света, трансляционная диффузия, скоростная седиментация, вискозиметрия, двойное лучепреломление в потоке и электрическом поле, – использование которых позволяет определить конформацию макромолекул. Рассмотрены теоретические подходы, позволяющие на основании экспериментальных данных оценивать величину равновесной жесткости полимера. Основное внимание при этом уделяется применимости методов и подходов, анализу ограничений их использования. Обсуждается влияние термодинамического качества растворителя на конформацию макромолекул и на их гидродинамические характеристики.

На примере кремнийсодержащих полимеров рассмотрены основные механизмы гибкости/жесткости полимерных цепей. Показано, как и в какой мере введение боковых заместителей или боковых цепей, сопряжение цепи, циклизация цепи влияют на равновесную жесткость полимера. Анализируется влияние химического строения на свойства кремнийсодержащих полимеров в растворах.

Полимерные композиты с предельно сегрегированной структурой

Лебедев О.В.¹, Тикунова Е.П.¹, Голубев Е.К.¹, Куркин Т.С.¹, Шевченко В.Г.¹,
Озерин А.Н.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: oleg.lebedev@phystech.edu

Структура полимерных нанокомпозитов в сильной степени зависит от метода смешения компонентов, а также условий последующей переработки полученных материалов. Специальные методы смешения и переработки позволяют создавать в объеме композитов так называемую сегрегированную структуру из наноразмерного наполнителя, при которой наполнитель распределен в полимере значительно неравномерно. Сегрегация наполнителя может позволить на порядки снизить порог перколяции для практически любого типа функционального наполнителя, снижая тем самым его расход для достижения высокого уровня функциональных характеристик.

В данной работе была показана возможность формирования предельно сегрегированной структуры из наноразмерного наполнителя в объеме полимерного композита. Это возможно вследствие того, что при твердофазной переработке насащенного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), смешанного с наночастицами (НЧ) различного типа, проведение всех стадий получения композитных материалов происходит при температурах, не превышающих температуру плавления СВМПЭ. Это не позволяет частицам наполнителя проникать в объем полимера, тем самым оставаясь на границах полимерных зерен с высокой плотностью упаковки и отсутствием полимера между взаимными контактами. При исследовании были использованы НЧ из следующего ряда: графит, графен, технический углерод, одностенные, двухстенные и многостенные нанотрубки с различным аспектным соотношением, наноалмазная шихта, диоксид титана и др.

В работе было исследовано влияние различных параметров переработки на характеристики получаемых композитных материалов. В частности, было изучено влияние следующих параметров: время предварительного ультразвукового воздействия на НЧ, время ультразвукового воздействия на смесь СВМПЭ/НЧ, время формования, температура и давление, степень деформации в условиях однородного сдвига¹ и др.

Показано, что сегрегированная структура сохраняется при упрочнении композитов с помощью деформации в условиях однородного сдвига. При этом показано, что наполнения наночастицами любого типа не влияет на степень упрочнения СВМПЭ в ходе его деформации. В то время как проводимость для большинства композитов, модифицированных различными типами НЧ, монотонно уменьшается с увеличением степени деформации, проводимость композитов, наполненных исключительно длинными двустенными углеродными нанотрубками, сохраняется. Показано, что упрочненные ориентированные композиты также характеризуются высокими свойствами экранирования ЭМИ, а также интересными температурными зависимостями электропроводности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00359.

¹ Kechek'yan, A.S.; Mikhailik, E.S.; Monakhova, K.Z.; Kurkin, T.S.; Gritsenko, O.T.; Beshenko, M.A.; Ozerin, A.N. Dokl. Chem. 2013, **449** (1), 94–97.

Функциональные биоразлагаемые полиэфиры для медицины и фармацевтики XXI века

Н.Г. Седуш^{1,2}, С.Н. Чвалун^{1,2}*

¹НИЦ «Курчатовский институт»

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: nsedush@ispm.ru

Концепция медицины нового поколения подразумевает широкое использование малоинвазивных процедур, применение «умных» и персонализированных имплантатов, активное внедрение технологий регенеративной медицины, создание лекарственных форм с диагностическим и одновременно терапевтическим действием. Все больше врачей по всему миру придерживаются принципа «leave nothing behind», применяя в своей практике материалы и изделия, бесследно деградирующие внутри организма после выполнения своей функции. Таким образом, развитие современной медицины требует создания новых функциональных биodeградируемых материалов с гибко регулируемыми свойствами. Особое внимание направлено на разработку материалов, которые могут быть использованы в технологиях 3Д-печати и биопечати. В докладе будет представлен обзор методов синтеза и модификации олигомеров и полимеров на основе лактида с регулируемой молекулярной структурой и архитектурой, создания биodeградируемых материалов и изделий с заранее заданными физико-механическими и функциональными свойствами. Будут рассмотрены подходы для получения полимерных наночастиц и создания на их основе высокоэффективных лекарственных форм противораковых агентов.

Полимерная цивилизация и углеродный след

Музафаров А.М.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН

e-mail: aziz@ispm.ru

В докладе будет представлен альтернативный подход к проблеме переработки полимерного мусора. В нынешнем виде программа борьбы с загрязнением планеты полимерными отходами – это, по существу, нагромождение больших и малых проблем без какого-либо внятного и объективного анализа их сути, масштабов и приоритетов.

В то же время проблема переработки полимерных отходов стоит весьма остро и требует решения. На сегодня существует несколько развитых подходов – захоронение, сжигание, механическая и химическая переработка вторичного сырья. Однако все они, кроме первого, не являются экономически оправданными и представляют собой исключительно социальные проекты, несущие, кроме того, значительный скрытый вред, в том числе – существенный углеродный след.

Перед научным сообществом сегодня остро стоит задача поиска новых путей переработки полимерного мусора. Новая концепция представляет собой хорошую основу для международного сотрудничества и предполагает в первую очередь, ликвидацию «мусорных островов» в мировом океане, в чем заинтересованы все государства. Ее важнейшей отличительной чертой является отсутствие необходимости сокращения использования полимеров, а наоборот всемерное их развитие без каких либо ограничений.

Современные подходы к решению проблемы полимерного мусора

Щербина М.А.

Институт синтетических полимерных материалов РАН

e-mail: max-shcherbina@yandex.ru

Проблема переработки полимерного мусора имеет важное международное значение. К сожалению, сегодня международному сообществу навязываются подходы к решению этой проблемы, не имеющие под собой серьезного научного обоснования и глубоко противоречивые в своей основе. По аналогии с такими же программами «озоновых дыр», и «углеродного следа», реальной целью, сутью предлагаемых мер является фиксация текущего положения вещей, при котором небольшой круг стран обладает развитой промышленностью и технологиями (в том числе производством полимерных материалов в широком ассортименте), а для остального мира развитие объявляется запрещенным по экологическим соображениям.

Напротив, внедряемым в сознание граждан страны парадигмам, использование полимерных материалов позволяет значительно экономить хозяйственные и природные ресурсы страны. Так, например, для производства пластикового мусорного пакета или упаковки требуется в 17 раз меньше воды, в 1.5 раза – ископаемого топлива и в 3.4 раза – энергии, чем для производства их бумажного аналога. В России использование пластиковых пакетов помогает предотвратить вырубку 15 миллионов деревьев в год, а значит, и увеличит поглощение углекислого газа на 14 тысяч тонн.

Другим примером является проблема полимерных бутылок. Чтобы заместить производство 25 млн.т. пластиковых бутылок в год, необходимо увеличить мировое производство тарного стекла примерно до 250 млн.т. – в 11 раз по сравнению с текущим уровнем.

В общем случае производство полимеров в стране необходимо увеличивать, а не уменьшать, поскольку никакой реальной альтернативы без значительного, в разы, сокращения уровня жизни населения, им нет.

В то же время проблема переработки полимерных отходов стоит весьма остро и требует решения. На сегодня существует несколько развитых подходов – захоронение, сжигание, механическая и химическая переработка вторичного сырья, однако все они не лишены значительных недостатков. Все они, кроме захоронения, не являются экономически оправданными и представляют собой исключительно социальные проекты, несущие, кроме того, значительный скрытый вред, в том числе – существенный углеродный след. Более того, категорически нельзя ранжировать представленные подходы по полезности, поскольку их применимость и полезность определяются, в первую очередь, структурой перерабатываемого полимера.

В качестве вывода можно сказать, что перед научным сообществом сегодня остро стоит задача поиска новых путей переработки полимерного мусора.

Работа выполнена в рамках Госзадания (тема № FFSM-2021-0005)

Электрореологические жидкости - современные стимул-чувствительные материалы: роль природы и формы частиц наполнителя

Н.М. Кузнецов^{1}, В.В. Ковалева¹, Ю.Д. Загоскин¹, С.Н. Чвалун^{1,2}*

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: kyz993@yandex.ru

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – суспензии, изменяющие свое поведение с вязкого на вязкоупругое под действием электрического поля за счет поляризации частиц дисперсной фазы с образованием протяженной структуры. Основой ЭРЖ являются жидкая диэлектрическая среда и легко поляризуемые частицы дисперсной фазы. Формирование перколяционной сетки из частиц под действием электрического поля приводит к появлению и росту значений предела текучести жидкости. ЭРЖ находят практическое применение в различных «умных» устройствах: демпферах, клапанах, микрофлюидных установках, тактильных датчиках, сенсорах и др. Недостатками существующих на сегодняшний день материалов являются высокая напряженность электрического поля при эксплуатации, низкая седиментационная устойчивость суспензий, высокая концентрация наполнителя (десятки массовых процентов) и, как следствие, высокая стоимость материалов, и др. Поэтому актуальной задачей современных исследований становится создание ЭРЖ с низкой концентрацией дисперсной фазы и контрастным изменением реологического поведения под действием электрического поля. Перспективы решения этой задачи связаны с применением наполнителей различной формы – стержней, трубок, пластин и др.

Целлюлоза – первый по распространенности природный полимер, является основным компонентом клеточной стенки растений и может быть выделена в больших объемах в виде волокнистых структур с высокой степенью кристалличности. В представленном исследовании рассмотрено электрореологическое поведение 1 масс.% суспензий частиц целлюлозы различной морфологии в полидиметилсилоксане (силиконовое масло) в диапазоне напряженности электрического поля до 7 кВ/мм. В качестве наполнителей использовали наностержни (характеристическое отношение 16 ± 2) микрочастицы (характеристическое отношение 3 ± 1), и высокопористые сферические микрочастицы целлюлозы с полиэтиленгликолем (ПЭГ) в качестве связующего. Высокопористые частицы получали методом распыления из дисперсии (наностержни целлюлозы и ПЭГ в воде) в жидкий азот с последующей лиофилизацией. Обнаружено, что всего 1 масс.% ПЭГ в составе частиц достаточно для сохранения сферической формы наполнителя. Исследовано влияние надмолекулярной структуры частиц целлюлозы на реологические и седиментационные свойства низкоконтентированных ЭРЖ. Предварительные реологические тесты не выявили электрореологического отклика суспензий, наполненных частицами чистого ПЭГ. Поэтому электрореологический эффект суспензий с композиционными частицами вызван именно присутствием целлюлозы в составе наполнителя. Значения предела текучести суспензий под действием электрического поля возрастают в ряду микрочастицы – наностержни – высокопористые композиционные частицы. Таким образом, наибольший эффект был получен для ЭРЖ с высокопористым наполнителем: предел текучести достигает 450 Па при 7 кВ/мм. Все исследованные ЭРЖ демонстрируют стабильный отклик при переключении электрического поля и могут быть рассмотрены для практических приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-73-10081).

Трансформация дисперсионного взаимодействия в растворах целлюлозы и полиакрилонитрила в ковалентное взаимодействие в композитных волокнах

В.Г.Куличихин, М.И.Виноградов, И.С.Макаров, Л.К.Голова

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

klch@ips.ac.ru

Данное сообщение относится к технологии получения химических волокон из растворов полимеров. Таким способом получают волокна из таких полимеров, как целлюлоза, полиакрилонитрил (ПАН), ароматические полиамиды и др. Процесс формования волокон из растворов связан с обилием операций и необходимостью следовать экологическим требованиям, от которых фактически свободно расплавное формование. В случае целлюлозы и ПАН, а именно волокна из этих полимеров фигурируют как основные прекурсоры углеродных волокон, общим растворителем является N-метилморфолин-N-оксид (NMMO), который обладает определенной спецификой по отношению к обоим полимерам. Если в случае целлюлозы он только демонстрирует высокую донорную активность, разрывая Н-связи между макромолекулами и растворителем, то в случае ПАН проявляет себя более активно, вызывая циклизацию нитрильных групп и дальнейшие химические процессы с формированием амидных и сложноэфирных групп. Эти группы взаимодействуют с гидроксилами целлюлозы, образуя физические связи дисперсионной природы.

В результате, смесевые растворы становятся эмульсиями, которые при сдвиге формируют «полосатые» текстуры (рисунок, а). Казалось бы, что это связано с деформированием капель дисперсной фазы, однако более детальный анализ приводит к выводу, что речь идет о формировании ассоциатов специфической структуры: внутренняя часть – макромолекулы целлюлозы, а обрамление – макромолекулы ПАН, с одной стороны, связанные с целлюлозой водородными связями, а с другой, проявляющие гидрофобное отталкивание по сохранившимся нитрильным группам (см. схему на рисунке, б).

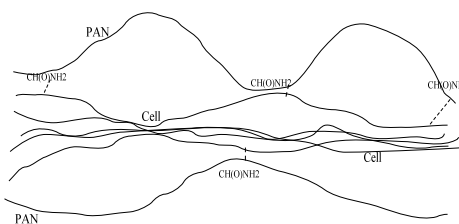


Рисунок. Морфология слоя эмульсии при сдвиге (а)
и схема ассоциата ПАН-целлюлоза (б).

При термообработке композитных волокон до 400°C данные ДСК и ИК спектроскопии показывают, что в результате гидролиза амидные группы ПАН превращаются в карбоксильные, которые при взаимодействии с гидроксилами целлюлозы способны формировать сложноэфирные группы по реакции $R_1C(O)N(H)H \dots O(H)R_2 \rightarrow R_1C(O)OR_2 + NH_3$, где R_1 – цепь ПАН, а R_2 – цепь целлюлозы.

Таким образом, впервые зарегистрировано превращение нековалентного взаимодействия между макромолекулами ПАН и целлюлозы в процессе получения совместных растворов в NMMO и формования из них волокон в образование сополимера ПАН-целлюлоза при термообработке композитных волокон. Образование такого сополимера может играть существенную роль при карбонизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-79-30108).

Устные доклады

Синтез и свойства гибридных дендримеров на основе карбосиланового ядра и ароматической оболочки с триазольными фрагментами

С.Н. Ардабьевская^{1,4}, Е.С. Чамкина², И.Ю. Краснова², Е.А. Сухова^{2,3}, С.А. Миленин^{1,4},
А.В. Бакиров^{2,3}, О.А. Серенко², З.Б. Шифрина², А.М. Музафаров¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва

⁴ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, г. Тула

*e-mail: ardabsof@gmail.com

Дендримеры и структуры на их основе в основном состоят из блоков одного типа. Ранее была продемонстрирована возможность синтеза дендримеров типа ядро/оболочка комбинацией жестких полифениленовых и гибких карбосилановых блоков¹. Использование Cu-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения между ядром и оболочкой позволяет избежать множества побочных процессов, а также добиться полноты протекания реакции.

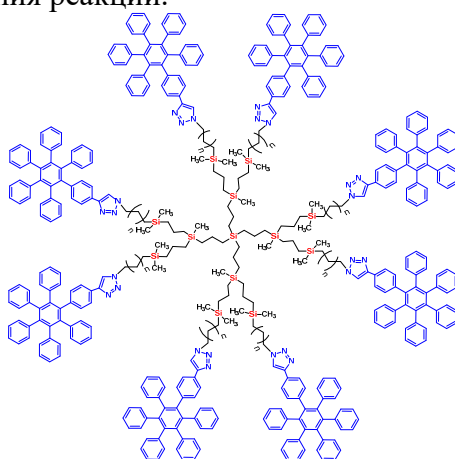


Рисунок 1 - Пример гибридного дендримера с карбосилановым ядром 1 генерации и дендрона из гексафенилбензола с различной длиной спейсера

Данное исследование посвящено синтезу и исследованию свойств карбосилановых дендримеров 1-й и 2-й, 3-й генерации с полифениленовым дендроном 1 генерации в оболочке на спейсере различной длины². Показано влияние количества и плотности групп ГПБ в оболочке дендримера на степень кристалличности макромолекул и плотность упаковки в кристаллической структуре, а также фазовое и термическое поведение.

Работа выполнена при поддержке Правительства Тульской области (постановление от 30.12.2021 № 899) в рамках Соглашение №11 от 07 сентября 2022 года

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-13-00459).

¹ E. S. Serkova, I. Y. Krasnova, S. A. Milenin et al. *Polymer*. **2018**, 138, 83–91; Milenin S. A., Selezneva E. V., Tikhonov P. A. et al. // *Polymers*, **2021**, 13(4), 606–606.

² S. N. Ardabevskaia, E. S. Chamkina, I. Y. Krasnova et al. // *International Journal of Molecular Sciences*. — **2022**. 23(24).15461

Карбосилановые дендримеры – уникальные модели для изучения свойств новой полимерной материи.

Е.Ю. Катаржнова^{1}, Г.М. Игнатьева¹, А.М. Музафаров¹*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: elena.katarzhnova@ispm.ru

Появление нового вида организации полимерной материи, а именно, дендримеров, привело к изменению представлений о макромолекулярном мире. Высокая и строго определенная функциональность, монодисперсность, каскадный принцип формирования молекулярной структуры сделали эти системы уникальными объектами, интерес к которым не угасает по сей день.

Карбосилановые дендримеры представляют особую ценность ввиду стабильности и инертности молекулярного скелета, высокой реакционной способности функциональных групп при атоме кремния, а также благодаря возможности обеспечения хорошего аналитического контроля над формирующейся структурой. Большое разнообразие синтетических подходов к модификации концевых групп позволяет рассматривать их как гибридные системы для исследования зависимости свойств от структуры дендримеров.

В докладе, будут представлены результаты анализа большого числа вариаций основных синтетических схем получения дендримеров, показана важность исследования взаимосвязи структуры и свойств на примере представительных гомологических рядов новых объектов как фундаментальной основы изучения дендритной формы полимерной материи.

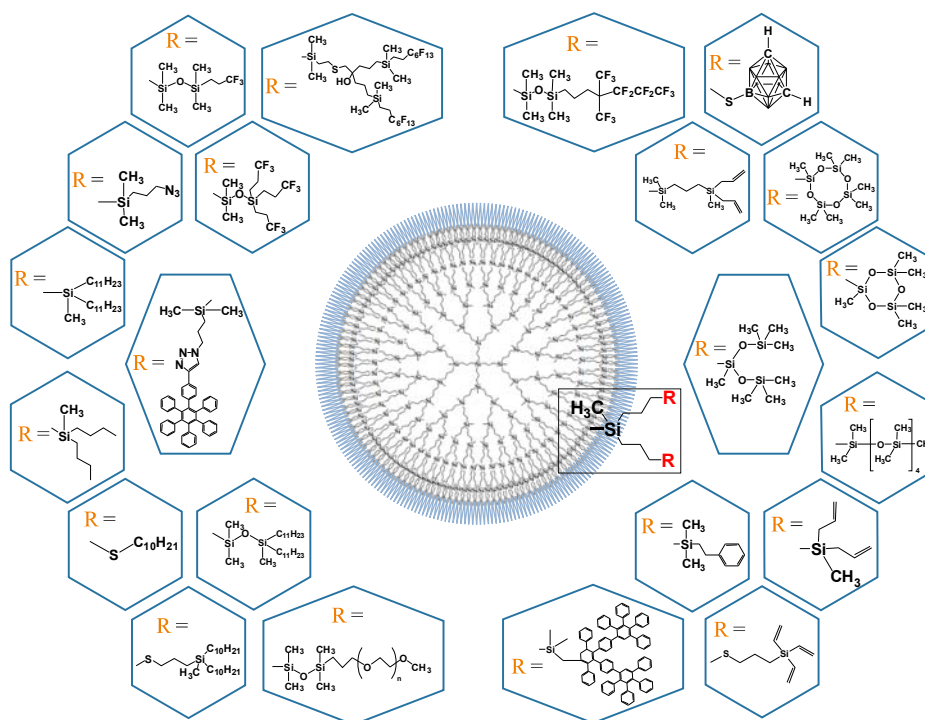


Рис. 1. Схематическое изображение карбосилановых дендримеров высоких генераций с различной структурой внешнего слоя

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-30030).

Синтез и исследование свойств нового класса амфифильных карбосилановых Янус-дендримеров с использованием природных соединений

Рыжков А.И.¹, Дроздов Ф.В.², Черкаев Г.В.², Музафаров А.М.^{1,2}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
e-mail: ryzhkov@ispm.ru

Янус-дендримеры представляют собой молекулы, получаемые посредством соединения двух дендронов различных размеров или обладающих различными химическими свойствами, в результате чего образующиеся дендримеры обладают амфифильностью и мультифункциональностью. Благодаря особенностям строения, амфифильные дендримеры способны к самосборке с образованием различных структур, представляющих интерес в качестве систем доставки лекарств.

Целью работы является получение библиотеки амфифильных карбосилановых дендримеров и изучение процесса их самоорганизации.

В качестве базового вещества для получения Янус-дендримеров был выбран природный терпеноид, лимонен, который представляет собой уникальную платформу, позволяющую формировать гидрофобные ветви дендронов, сохраняя при этом полезную функцию – циклогексеновую двойную связь. В работах^{1,2} была показана возможность селективного проведения реакции гидросилилирования лимонена. В работе³ показана возможность дальнейшей функционализации лимоненовых монодендронов путем введения различных функциональных групп.

В данной работе представлен метод синтеза аллил-функциональных карбосилановых дендронов различных генераций и их дальнейшая модификация дибутилметилсиланом для формирования гидрофобных дендронов и меркапто-производным триэтиленгликоля для формирования гидрофильных дендронов. Полученные гидрофильные и гидрофобные монодендроны были соединены друг с другом посредством реакции азид-алкинового циклоприсоединения с образованием Янус-дендримеров (Рис.1).

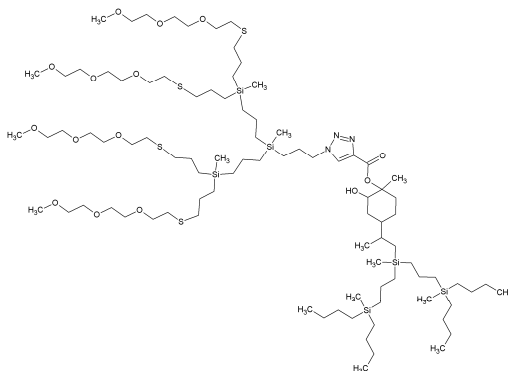


Рис. 1. Структура карбосиланового Янус-дендримера на основе лимонена

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-13-00459).

¹ Drozdov F.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2019, **880**, 293-299.

² Ryzhkov A. I., Drozdov F. V., Cherkaev G. V. et al. *Polymers*. 2022, **14**, 3279.

³ Ryzhkov A. I., Drozdov F. V., Cherkaev G. V. et al. *Applied Sciences*. 2023, **13**, 2121.

Гидродинамические и конформационные характеристики лестничных полифенилсилсесквиоксанов

Т.Ю. Кирилэ^{1}, А.П. Филиппов², Т. Ершова³, М. Темников³, А. Анисимов³, А.М. Музафаров¹*

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

² Институт высокомолекулярных соединений РАН

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: tatyana_pyx@mail.ru

Лестничные полимеры синтезируются и изучаются уже более пятидесяти лет, что обусловлено их уникальными термомеханическими свойствами. Однако для большинства классов лестничных полимеров количество исследований, посвященных их молекулярным свойствам в разбавленных растворах, остается ограниченным вследствие плохой растворимости. Получен ряд полифенилсесквиоксанов, два образца были расфракционированы на фракции с интервалом молекулярных масс от 700000 до 8000000 г/моль. Методами молекулярной гидродинамики и оптики в бензоле изучены их разбавленные растворы. Характеристики полимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики лестничных полифенилсилсесквиоксанов.

Образец	M_w , г·моль ⁻¹	R_h , нм	R_g , нм	A_2 , 10 ⁻⁴ см ³ ·моль·г ⁻²	$[\eta]$, см ³ ·г ⁻¹
1_1	8800000	61.5	125	1.70	806.5
1_2	4400000	52.0	87	2.81	536.0
1_3	2000000	40.2	61	0.99	341.0
1_4	1200000	30.0	56	2.29	274.4
1_5	780000	24.8	46	0.96	250.0
2_1	3030000	37.6	60	2.12	577.0
2_2	1100000	29.8	41	2.10	399.0
2_3	800000	24.7	30	2.08	327.0
2_4	570000	20.8	32	2.19	258.1
2_5	700000	21.2	32	1.45	303.0

По полученным данным были построены зависимости Марка-Куна-Хаувинка (МКХ). Показатели степени в данных зависимостях для характеристической вязкости (a), радиуса инерции (γ) и коэффициента поступательного трения (b) оказались ниже 0.5, что указывает на наличие ветвления в данных полимерах (таблица 2).

Таблица 2. Параметры уравнений МКХ для лестничных полифенилсилсесквиоксанов.

Образец	a	γ	b
1	0.46	0.40	0.38
2	0.49	0.42	0.37

Поскольку полученные значения a , γ и b незначительно отличаются от 0.5, количество этих точек невелико. Оценка показывает, что отрезки цепи между точками ветвления очень длинные, их молекулярная масса составляет около 200 000 г·моль⁻¹. Следовательно, число мономерных звеньев, в которых происходит разветвление, очень мало. Доля таких центров ветвления составляет всего около 0,01%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-79-10256).

В поисках методов синтеза силоксановых молекулярных щеток

М.А. Обрезкова^{1,}, А.А. Селифонова¹, В.К. Ревенко¹, А.М. Музафаров^{1,2}*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: obrezkova@ispm.ru

Возможность контролировать топологию полимеров можно рассматривать как искусство в полимерной науке ввиду ее большого потенциала для прогнозирования и получения полимерных материалов с заданными свойствами. Большой интерес с точки зрения взаимосвязи структура-свойства представляют так называемые молекулярные щетки или “bottle brush” полимеры. Колоссальные функциональные возможности в боковых цепях, наноразмерность, высокая локальная концентрация полимерных боковых цепей, специфика строения (растянутый полимерный каркас из-за стерического отталкивания между боковыми цепями), приводящая к образованию мономолекулярных цилиндрических объектов, и многое другое, позволяет использовать молекулярные щетки в тех областях, где поставленные цели не могут быть достигнуты при использовании полимеров с линейными цепями.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных получению молекулярных щеток, сведений о синтезе чисто силоксановых молекулярных щеток практически нет. Это объяснимо, ведь синтез силоксановых щеток помимо общих проблем имеет еще и дополнительные, связанные с высокой склонностью гибкой силоксановой цепи к циклообразованию в ходе синтеза. Силоксановые щетки с метилсилсесквиоксановой основной цепью и диметилсилоксановыми боковыми лучами были получены в очень небольшом количестве работ, и недостаточно исследованы [¹, ², ³, ⁴]. Разработка подходов к синтезу чисто силоксановых щеток остается актуальной именно в силу сложности получения таких объектов. Решение этой задачи потребует создания новых оригинальных подходов и возможно создания принципиально новых способов синтеза, базирующихся на специфике кремнийфункциональных олигомеров. Совмещение в одной структуре гибких силоксановых лучей с гибкой скелетной цепью, может привести к получению полимерных систем с нестандартным комплексом свойств, в частности, с повышенной чувствительностью к изменению внешних условий.

Наиболее подходящий на сегодняшнем этапе развития метод синтеза чисто силоксановых щеток - «прививка к» требует существенных доработок. Очевидно, что разработка новых способов с использованием оригинальных подходов, созданных с учетом накопленного опыта, позволит в скором времени получить чисто силоксановые молекулярные щетки.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (Проект № 21-73-30030)

¹ Н. Г. Василенко, Е. А. Черникова, В. Д. Мякушев, М. Moeller, А. М. Музафаров // Докл. АН, 2003, 629 [N.G. Vasilenko, E.A. Chernikova, V.D. Myakushev, A.M. Muzafarov, M. Moeller, Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.), 2003, **388**, 48].

² М. А. Obrezkova, I. I. Saraeva, G. M. Ignat'eva, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov, Mendeleev Commun., 2021, **31**, 704; DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.037.

³ М. А. Obrezkova, N. G. Vasilenko, V. D. Myakushev, A. M. Muzafarov, Polym. Sci. Ser. B, 2009, **51**, 457; DOI: 10.1134/S1560090409110062.

⁴ Q. Wang, H. Zhang, G. K. S. Prakash, T. E. Hogen-Esch, G. A. Olah, Macromolecules, 1996, **29**, 6691; DOI: <https://doi.org/10.1021/ma960602w>.

Деполимеризация полидиметилсилоксанов в среде аммиака – новый подход к переработке силиконов

Е.О. Миняйло^{1,2}, М.Н. Темников^{1,2}, А.А. Анисимов^{1,2,3}, А.М. Музафаров^{1,4}*

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

³Московский физико-технический институт

⁴Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: ekaminyaylo1995@mail.ru

Полиорганосилоксаны – обширный и наиболее изученный класс полимеров с неорганическими основными цепями макромолекул. Они широко используются в различных областях: от электроники, машиностроения, строительства до товаров личной гигиены. Лучше всего, конечно, о необходимости их использования в сферах научно-технического прогресса скажут экономические показатели. По материалам ОЭС, сайта визуализации данных о международной торговле, созданного группой Macro Connections в MIT Media Lab, в 2021 году силикон занимал 390-е место в мире по объему продаж с общим объемом торговли в 8,83 миллиарда долларов. В период с 2020 по 2021 год экспорт силикона вырос на 33,5%, с \$6,61 млрд до \$8,83 млрд. Особое место среди продуктов силиконовой промышленности занимают полидиметилсилоксаны (ПДМС). Это обусловлено тем, что данные полимеры обладают уникальными физико-химическими свойствами. При этом проблема вторичной переработки отработавших изделий из силикона становится всё более актуальной. В связи с их высокой термической стабильностью и химической инертностью, силиконовые резины трудно перерабатывать традиционными методами, которые проводятся в условиях высокой температуры и повышенном давлении, также большинство существующих методов включают в себя либо механическое измельчение продуктов переработки силоксановых каучуков с дальнейшим добавлением их в резиновые смеси, либо их химическая деструкция.

Довольно неожиданным вариантом решения этой проблемы представляется проведение процесса переработки в среде жидкого аммиака. В этом случае аммиак выступает в роли как реакционной среды, так и катализатора.

В данной работе описан высокоэффективный способ деполимеризации полидиметилсилоксанов до циклических диметилсилоксанов и низкомолекулярных линейных диметилсилоксанолов, основанный на использовании аммиака в присутствии воды. На примере коммерчески доступной силиконовой жидкости марки ПМС-200 изучено влияние таких параметров, как время проведения реакции, концентрация реагентов и температура на протекание реакции деполимеризации. Композиционный состав продуктов деполимеризации установлен методами ГПХ, ГЖХ, ²⁹Si ЯМР спектроскопии. Подобраны оптимальные условия процесса, при которых равновесие смещается в сторону образования циклических продуктов деполимеризации – октаметилциклотетрасилоксана (D₄^{Me2}) и декаметилциклопентасилоксана (D₅^{Me2}). Показано, что предлагаемый подход также эффективен для переработки силиконовых каучуков и сшитых материалов. Также в работе продемонстрировано, что данный метод высокоэффективен при переработке многокомпонентных материалов на примере реальных отходов силиконовой промышленности – силиконовых шлангов, наполненных аэросилом, и силиконовой резины, наполненной оксидом алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-20225).

Изменение адгезии бактерий и роста клеток млекопитающих на скаффолдах из композитов поли-3-оксибутирата с наночастицами магнетита и графена в низкочастотном магнитном поле

Воинова В.В.¹, Зельцер А.И.¹, Жаркова И.И.¹, Сурменев Р.А.², Сурменева М.А.², А.П. Бонарцев^{1*}

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Биологический факультет

²Томский политехнический университет

*e-mail: ant_bonar@mail.ru

Создание магнитоактивных скаффолдов для управления ростом и дифференцировкой клеток является перспективным направлением в тканевой инженерии. В этой работе были разработаны полученные методом электроформования скаффолды из композитов биodeградируемого и биосовместимого полимера, поли-3-оксибутирата (ПОБ), с наночастицами магнетита (ПОБ/М) и их комплекса с оксидом графена (ПОБ/МО-Г), обладающие магнитными и пьезоэлектрическими свойствами. С помощью установки по генерации магнитного поля ультранизкой частоты ($B_m = 68$ мТ, $f = 0,67$ Гц) было исследовано влияние магнитного поля на адгезию бактерий (*Escherichia coli* BL21 и *Lactobacillus fermentum* 90 TS-4) к полученным скаффолдам и на рост на них клеток млекопитающих (мезенхимальных стволовых клеток крысы (МСК) и нейроподобных клеток – нейробластомы человека линии SH-SY5Y).

Воздействие низкочастотного магнитного поля оказало разнонаправленное воздействие на адгезию бактерий. Оно не повлияло на связывание *L. fermentum* к образцам из ПОБ/МО-Г, но снизило в 1,7 раз адгезию к образцам ПОБ/М, при этом адгезия *E. coli* к образцам из ПОБ/М не изменилась, а к образцам из ПОБ/МО-Г увеличилась примерно в 3 раза. Было показано, что МСК крысы оказались нечувствительны к воздействию магнитного поля при росте на магнитоактивных скаффолдах ПОБ/М и ПОБ/МО-Г, в то время как пролиферация клеток SH-SY5Y снижалась примерно в 2 раза и на 30%, соответственно, в присутствии низкочастотного магнитного поля. Мы предполагаем, что наблюдаемое влияние магнитного поля на рост клеток может быть связано с пьезоэлектрическим эффектом и/или магниторестрикцией, которые проявляют скаффолды ПОБ/М и ПОБ/МО-Г.

Таким образом, разработанные нами скаффолды открывают возможность для внешне управляемой магнитным полем регуляции адгезии, роста и дифференцировки клеток различного типа в тканевой инженерии.

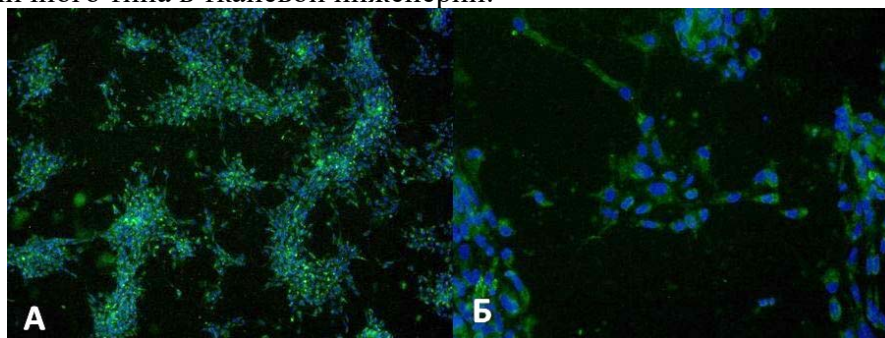


Рис. 1. Рост МСК на скаффолдах ПОБ/МО-Г. Флуоресцентная микроскопия, $\times 100$ (А), $\times 400$ (Б). Зеленое окрашивание - Кальцеин АМ, синее окрашивание - Хёхст.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-64-47008).

Синтез и исследование борфенилсилоксанов различной структуры

Е.А. Манохина^{1,2*}, А.А. Анисимов^{1,2,3}, Ф.В. Дроздов^{1,2,4}, А.М. Музафаров^{1,4}

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Тульский государственный педагогический университет

³Московский физико-технический институт

⁴Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: lizaveta_him@mail.ru

Фенилбороновые кислоты являются мощным инструментом для создания самособирающихся систем вследствие чувствительности к внешним условиям и возможностей реализации различных взаимодействий. На их основе возможно формирование высококристаллических ковалентных органических каркасов как за счет ковалентного связывания с диолами, так и склонности к самоконденсации с образованием циклического шестичленного бороксина плоской структуры.¹ Их также можно использовать для получения полиборосилоксанов, обладающих уникальными реологическими и механическими свойствами.² Однако ранее не было описано удобного подхода к синтезу и установлению взаимосвязи между структурой и свойствами таких соединений и материалов на их основе.

В данной работе представлен синтез модификатора **1**. Полученная на его основе фенилбороновая кислота **2** существует в равновесном состоянии с бороксиновой структурной формой, доказанное с помощью методов ¹H ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. При проведении реакции гидросилилирования с использованием как соединения **1**, так и соединения **2**, возможна химическая модификация полидиметилсилоксанов, приводящая к получению различных по структуре и свойствам полимерных материалов, которые исследовались методами ¹H ЯМР-спектроскопии, ТГА, ДСК, а также при проведении реологических испытаний.

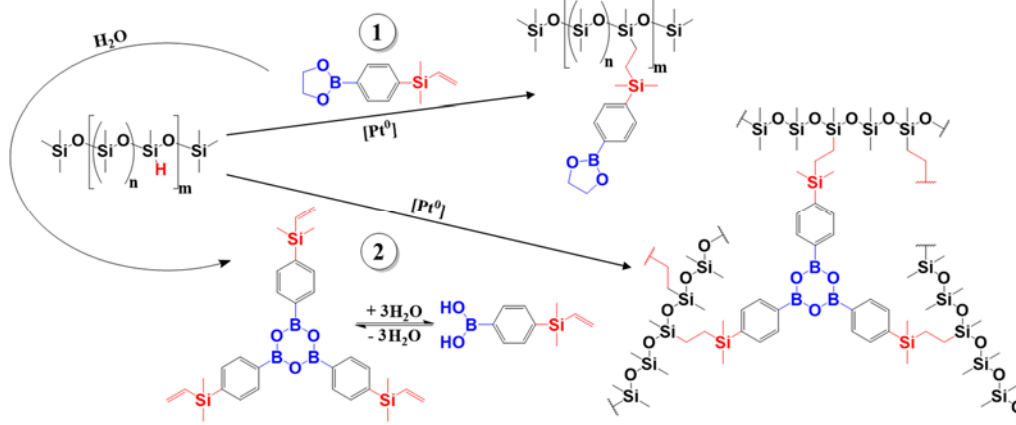


Рис. 1. Схема реакций гидросилилирования полидиметилсилоксанов

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТГПУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030», согласно договору № 073-03-2023-030/2. Средства дополнительного соглашения № 073-03-2023-030/2 от 14.02.2023 к Соглашению о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг («Создание бесхлорного метода производства фенилалкоксиланов и получение современных инновационных материалов на их основе») 073-00030-23-02 от 13.02.23.

¹ Manokhina E.A., Anisimov A.A., Drozdov F.V., Tukhvatshin R.S., Peregudov A.S., Aksenova S.A., Muzafarov A.M. *J. Org. Chem.* 2023, **88**(13), 8583-8599.

² Drozdov F.V., Manokhina E.A., Vu T.D., Muzafarov A.M. *Polymers* 2022, **14**(22), 4824-4843.

Моделирование вращения магнитных наночастиц в оболочке полиэлектролитных капсул под действием низкочастотного магнитного поля

И.А. Бурмистров^{1,2}, Д.Б. Трушина^{1,2}, Т.В. Букреева¹*

¹ ФНИЦ Кристаллография и фотоника

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова

*e-mail: burmiiivan@gmail.com

Среди различных микро- и нано- платформ для систем адресной доставки лекарств можно выделить полиэлектролитные капсулы (ПЭК) с функционализацией оболочек магнитными наночастицами.

При взаимодействии низкочастотного магнитного поля с магнитными наночастицами может возникать Брауновская релаксация, при которой энергия магнитного поля преобразуются во вращательное движение МНЧ. Такое вращательное движение способно создавать деформации оболочки ПЭК, влияющие на высвобождение веществ из носителя.

В работе при помощи компьютерного моделирования проанализирована динамика вращения МНЧ и возникающие при этом деформации в оболочке ПЭК при облучении низкочастотным магнитным полем с различными параметрами (частота, режим облучения).

На рис. 1 представлена динамика вращения магнитной наночастицы при непрерывном и импульсных режимах воздействий магнитным полем ($T_{\text{imp}} = 0.2$ с, частота магнитного поля – 80 Гц, резонансная частота оболочки ПЭК – 30 Гц). Из рис. 1 видно, что импульсные режимы позволяют достигать больших амплитуд вращения магнитных наночастиц и более длительного пребывания их вне начального положения. Это приводит к увеличению усредненной по времени деформации оболочки ПЭК, что позволяет управлять высвобождением инкапсулированных в ПЭК лекарств.

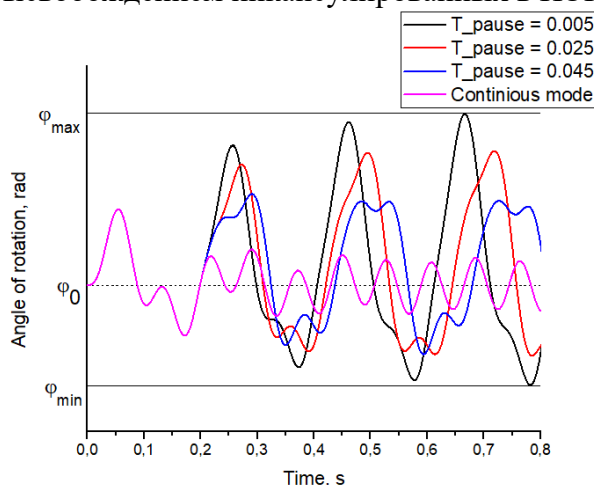


Рис. 1. Динамика вращения магнитной наночастицы в оболочке ПЭК при непрерывном и импульсных режимах воздействия магнитным полем.

В работе было показано наличие резонансного характера вращения МНЧ в оболочке ПЭК. При анализе возникающих в оболочке ПЭК деформаций были показаны перспективность использования импульсных режимов в случае воздействия магнитного поля не резонансной частоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-74-10058).

Новые сополимеры на основе металлохелатных мономеров 4'-фенилтерпиридина, обладающие автономным внутренним самозаживлением и высокопрочностными характеристиками

Сорин Е.С.¹, Баймуратова Р.К.¹, Джардималиева Г.И.¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, лаборатория металлополимеров
*e-mail: sorin_es@mail.ru

В настоящее время все больше внимания уделяют развитию самозаживляющихся полимеров, способных полностью или частично восстанавливать свои первоначальные свойства и функции, поскольку их использование дает возможность решить множество проблем, связанных с изнашиванием полимерных изделий под воздействием механических нагрузок или окружающей среды.

Внутренне-восстанавливающиеся материалы (заживление которых обусловлено наличием обратимо-разрушающихся связей различных типов) представляют наибольший интерес с точки зрения возможностей дальнейшего практического применения, поскольку при восстановлении после повреждения такие материалы будут лучше сохранять первоначальную функциональность, а разработка таких материалов более удобна с технологической точки зрения. Однако на данный момент достаточно трудно создать автономные системы (не требующие воздействия температуры или излучения) с внутренним механизмом восстановления, которые бы еще и обладали высокопрочностными характеристиками.

Данная работа предлагает одностадийный способ получения новых типов самозаживляющихся сополимеров акриловой кислоты (ААс), акриламида (ААм) и смешанно-лигандного металлохелатного мономера на основе 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина и акрилата металла [М = Co(II), Ni(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Mn(II)]. Включение МСМ непосредственно в полимерную цепь не только улучшает механические свойства конечных пленок полимеров, но и приводит к практически уникальному эффекту для подобных систем в настоящее время – внутреннему автономному заживлению (рисунок 1)¹.

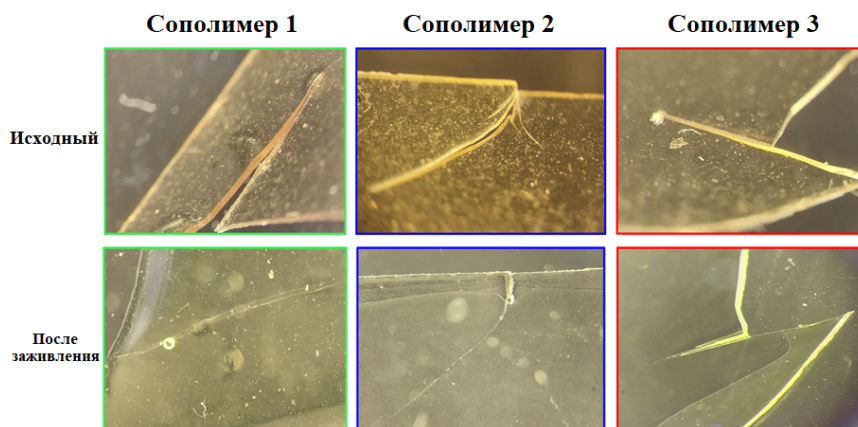


Рис. 1. Автономное внутреннее самозаживление

Работа выполнена по теме государственного задания № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4.

¹ Sorin, E.S., Baimuratova, R.K., Uflyand, I.E., Perepelitsina, E.O., Anokhin, D.V., Ivanov, D.A., Dzhardimalieva, G.I. *Polymers* 2023, **15**, 1472.

Особенности синтеза сшитых неизоцианатных полисилоксануретанов.

*Е.С. Транкина¹, А.Ю. Казанцева¹, Д.А. Ханин¹, Е.С. Афанасьев¹, С.Е. Любимов¹,
А.М. Музафаров^{1,2}*

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: trankina@ineos.ac.ru

В настоящее время процесс аминолита циклокарбонатов первичными аминами рассматривается как наиболее перспективный в прикладном значении неизоцианатный метод синтеза полиуретанов^{1,2}. Количество исследований в данной области увеличивается с каждым годом, тем не менее, использование кремнийсодержащих реагентов в этом процессе остается низким. Это связано как с недостаточными данными о реакционной способности таких реагентов в реакции аминолита, так и с невысокой доступностью этих соединений.

Ранее материалы на основе полисилоксануретанов хорошо зарекомендовали себя в качестве оптических клеев, защитных покрытий с высокой абразивной устойчивостью, эластомеров с хорошими деформационно-прочностными характеристиками и др. Биоинертность этих полимеров в совокупности с хорошей газопроницаемостью позволила создать ряд материалов медицинского назначения.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия циклокарбонатов различного строения с силанами и олигодиметилсилоксанами, содержащими как аминогруппу в органическом заместителе, так и этоксильные группы при атоме кремния. Проведенные кинетические исследования показали, что на скорость реакции влияет ряд факторов – строение силана, температура, катализатор, мольное соотношение реагентов.

Последующая реакция с участием сохранившихся этоксильных групп при атоме кремния и влаги воздуха позволяет получить сшитые неизоцианатные полисилоксануретаны.

Анализ термических и прочностных свойств сшитых пленочных образцов показал, что предлагаемый двухстадийный метод формирования сетчатых полисилоксануретанов обладает широкими синтетическими возможностями для создания новых гибридных полимерных систем.

¹ Забалов М. В., Левина М. А., Тигер Р. П. *Химическая физика*, 2019, 38(9), 3–13

² Haniffa Mhd. Abd. Cader Mhd., Munawar K., Ching Y. C., Illias H. A., Chuah C. H. *Chem Asian J.*, 2021, 16, 1281–1297

Разработка системы доставки препаратов железа на основе полиметилсилсесквиоксановых гидрогелей: физико-химическое исследование

*П.Д.Орлова¹, И.М.Ле-Дейген², И.Б. Мешков³, Е.В. Латипов⁴, А.А.Калинина³,
Е.В.Кудряшова²*

¹Московский Государственный Университет, факультет фундаментальной физико-химической инженерии

² Московский Государственный Университет, Химический факультет

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

⁴ Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН

*e-mail: p.orlova2021@mail.ru

Пероральные препараты железа, применяющиеся для лечения железодефицитной анемии, вызывают серьёзные побочные эффекты, в первую очередь связанные с ЖКТ. В связи с этим разработка новых систем пероральной доставки соединений железа с улучшенными биофармацевтическими свойствами является актуальной задачей. Перспективным вариантом нам представляется включение комплексов «соединение железа-циклодекстрин» в гидрогели. Подобная комбинация потенциально обеспечивает высвобождение содержимого в кишечнике и должна обладать высокой биосовместимостью и ёмкостью по соединениям железа, о чем свидетельствуют ранее опубликованные материалы.

В качестве железосодержащих препаратов были рассмотрены хлорид железа (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и D-глюконат железа (II).

Предложенная система доставки включает в себя 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин (ГП- β -ЦД) и вариабельные по содержанию неорганических звеньев полиметилсилсесквиоксановые гидрогели (ПМССО). ПМССО получали «золь-гель» методом. ПМССО-золь получали взаимодействием метилтриэтоксисилана с гидроксидом натрия. Чистый ПМССО-гидрогель получали подкислением золя уксусной кислотой. Гидрогели в соотношении ПМССО/силикат натрия 1:1 и 1:2 получали добавлением золю добавляли силикат натрия в соответствующих соотношениях для образования дополнительных силикатных звеньев. Созревание гидрогелей занимало минимум 20 часов.

Особенности сорбции исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

В ходе работы было установлено, что все гидрогели проявляют практически 100%-ную активность по отношению к $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сорбционная способность по отношению к D-глюконату ниже (значения сорбции составили около 30%), вероятно, в связи с неорганической природой гидрогелей. Было обнаружено, что включение в систему доставки ГП- β -ЦД значительно улучшает сорбционную способность гидрогелей. Так же была выявлена тенденция влияния состава гидрогелей на их сорбционную способность.

Таким образом, проведенные исследования уже на данном этапе свидетельствуют о перспективности использования подобных систем для доставки железосодержащих препаратов.

Тенденции развития исследований в области полиимидных материалов

А.А. Кузнецов

Институт синтетических полимерных материалов РАН

e-mail: kuznetsov@ispm.ru

Краткий обзор современного состояния и тенденций развития области полиимидов (ПИ) и полиимидных материалов. Структура мирового рынка в данной области: термостойкие ПИ пленки, волокна, нетканые материалы, термопластичные полиимиды, термостойкая электроизоляция, полиимидные связующие для термостойких ПКМ, и т.п. Новые разработки в области ПИ: полимерные сетки, ПИ аэрогели, ПИ, материалы для газоразделительных мембран, ПИ покрытия ПИ, прозрачные ПИ, подложки для гибкой органической электроники, и т.п.

Обзор результатов некоторых новых исследований по синтезу ПИ, выполненных в ИСПМ РАН за последнее время¹⁻⁶. Использование высокоэффективного каталитического синтеза ПИ в расплаве карбоновых кислот для синтеза новых ПИ различной топологической и морфологической структуры: сверхразветвленных полимеров, полимерных звезд, частично кристаллических ПИ, линейных ПИ для газоразделительных мембран, новых термопластичных реакционных олигоимидов с пропаргильными группами для полимерных композитов. Новый процесс термохимической имидизации полиамидокислот в растворе. Новые данные по исследованию механизма синтеза ПИ в растворе с использованием математического моделирования. Безрастворный синтез полиимидов, и т.п.

Работа поддержана грантом РФФ 22-23-01173

¹Kuznetsov A.A., Soldatova A.E., Tsegel'skaya A.Yu G. K. Semenova, *Polym. Sci., Series C*, 2020, **62**, 124–144.

²Kolesnikov, T.I., Kuznetsov A.A., et al. *Polymer*, 2022, **254**, 125038.

³Soldatova A.E., Tsegelskaya A.Yu., Kuznetsov A.A. ,et al. *Russ. Chem. Bull.* 2021, 71(4), 777-786.

⁴Kolesnikov T.I., Kuznetsov A.A., et al. *Europ. Polym. J.*, 2021, **161**, c.110865.

⁵Kuznetsov A.A. , Tsegelskaya A. Yu. , et al. *Russ.Chem. Bull., Int. Ed.* 2022, **71(11)**, 2525–2527.

⁶Orlova A. M., Alentiev A.Yu., Kuznetsov A.A.,et al. *Polymer*, 2022, **256**, 125258.

Исследование термической стабильности нанокompозитных полиимидных пленок, содержащих углеродные нановолокна и нанотрубки

Кунцман И.В.*, Николаева А.Л., Гофман И.В., Ларин С.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

***e-mail: i.v.kuntsman@gmail.com**

Характеризация влияния углеродных наночастиц на свойства высокотермостойких пленочных нанокompозитов на основе ароматических полиимидов представляет большой интерес для современной науки и техники. Варьируя типы вводимых наночастиц оказывается возможным влиять на широкий спектр физико-химических свойств материалов: механические и электрические [1,2], трибологические [3] и транспортные [4]. Значительно реже углеродные наночастицы используются в качестве модификаторов теплофизических свойств полимеров.

В работе был проведен сравнительный анализ интенсивностей и характеров изменений термических и механических свойств пленок на основе полиимидов ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ и нанокompозитных, содержащих различные концентрации углеродных нановолокон и функционализированных нанотрубок, в условиях изотермического воздействия кислородсодержащей среды в области температур 350-500 °С, т.е. в условиях ускоренного теплового старения. Для определения влияния наполнителя на термическую стабильность полимеров пленки до и после термообработок подвергались сравнительным механическим испытаниям в режиме одноосного растяжения, а изменения термических свойств таких пленок исследовались методами совмещенного термогравиметрического анализа.

В результате исследований было установлено, что введением углеродных наночастиц определенно можно добиться повышения термической стабильности нанокompозитных полиимидных пленок. Анализ динамики изменения механических характеристик выявил менее интенсивное протекание процессов термоокислительной деструкции в нанокompозитных пленках по сравнению с ненаполненными. Было установлено, что именно введение углеродных наночастиц приводит к замедлению снижения в условиях теплового старения таких параметров, как прочность и предельная деформация пленок. Подобные эффекты могут быть результатом наличия физико-химических взаимодействий между макроцепями полиимидной матрицы и поверхностью наночастиц, оказывающих стабилизирующее действие на нанокompозитные системы.

¹ Singh B., Singh D., Mathur R., et al. *Nanoscale Res. Lett.* 2008, **3**, 444.

² Hyang Hwa So, Jae Whan Cho, Nanda Gopal Sahoo. *European Polymer Journal*. 2007, **43**, 3750.

³ Ogbonna V. E., Popoola A. P. I., Popoola O. M., Adeosun S. O. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2021, **61**, 176.

⁴ Akinyi C., et al. *Minerals*. 2021, **11**, 168.

Новые композиционные материалы на основе пенополиуретана и биополимеров

Е.М. Смирнов¹, К.А. Чередниченко^{1*}

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кафедра физической и коллоидной химии, Москва, Россия

*e-mail: cherednichenko.k@gubkin.ru

Полиуретан является шестым по объёмам производства полимером. Среди продуктов из полиуретана пенополиуретан (ППУ) занимает лидирующее место по объёмам производства благодаря низкой плотности, высокой адсорбции, хорошей воздухопроницаемости, низкой деформации при сжатии, устойчивости к органическим растворителям, вентиляции, звукоизоляции и сохранению тепла¹. Подобная комбинация физических и химических свойств этого материала сделала его незаменимым во многих областях промышленности и повседневной жизни. К сожалению, одним из существенных недостатков ППУ по-прежнему является его лёгкая воспламеняемость.

Улучшение огнеупорных характеристик ППУ может быть достигнуто различными путями. Помимо химической модификации уретановой полимерной цепи различными сополимерами, огнеупорность/огнеустойчивость ППУ может быть повышена за счёт добавления в состав пены различных галоген-, азот-, фосфор-содержащих пламегасящих добавок². Однако такие добавки могут выделять большое количество токсичных газов при горении³. В последнее время наблюдается растущая тенденция к поиску экологичных и устойчивых пламегасящих добавок^{2,3}. В ряде работ было показано, что применение биополимеров таких как хитозан в качестве одного из компонентов пламегасящей добавки, положительно сказывается на огнеустойчивости получаемых композиционных ППУ². Однако удивительно наблюдать почти полное отсутствие попыток применения одного из самых распространённых на планете биополимеров, целлюлозы, как индивидуального пламегасящего агента, так и в комбинации с другими пламегасящими добавками.

В данном исследовании наноприбриллиарная (НФЦ) и нанокристаллическая (НКЦ) целлюлоза были использованы в качестве пламегасящей добавки для ППУ. Достоинствами выбранных добавок являются не только их выдающиеся механические характеристики, а также относительно невысокая стоимость (из-за практически неисчерпаемой ресурсной базы), что делает НФЦ и НКЦ привлекательными материалами для крупнотоннажного производства, но и возможность модификации внешней поверхности фибрилл различными соединениями. Впервые была использована методика *in situ* полимеризации, позволяющая дальнейшее масштабирование в промышленности. В ходе проведённых испытаний по огнеустойчивости полученных композиционных пен было обнаружено, что добавление целлюлозы в количествах ≥ 20 масс.% стабильно приводит к самозатуханию образцов при первичном поджоге, а также к более быстрому затуханию при повторном поджоге в сравнении с немодифицированными ППУ. Также добавление целлюлозы положительно сказалось на механических свойствах полученных композиционных образцов ППУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-79-00228).

¹ Pan H., Lu Y., Song L., Zhang X., Hu Y. *Compos. Sci. Technol.* 2016, **129**, 116.

² Cherednichenko K., Kopitsyn D., Smirnov E., Nikolaev, Fakhrullin R. *Polymers* 2023, **15**, 2314.

³ Dasari A., Yu Z.-Z., Cai G.-P., Mai Y.-W. *Prog. Polym. Sci.* 2013, **38**, 1357.

Определение градиента концентрации наполнителя в поверхностном слое полимерных нанокомпозитов

М.Ю. Яблоков^{1}, А.А. Гулин², А.А. Васин², Г.П. Гончарук¹, О.В. Лебедев¹, А.Н. Озерин¹*

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

*e-mail: yabl1@yandex.ru

Изучение поверхностных слоев полимерных нанокомпозиционных материалов представляет большой научный и практический интерес. Особый интерес представляет определение характеристик градиентных материалов, в которых объемная и поверхностная концентрация наполнителя существенно отличаются. В данной работе исследовано распределение концентрации наполнителя в поверхностном слое композиционных материалов полипропилен – технический углерод с помощью времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (TOFSIMS).

Ранее нами было показано¹, что полимерные композиционные материалы, полученные путем смешения технического углерода (сажи) и полипропилена в расплаве с помощью компаундера и дальнейшего термопрессования, при термической обработке приобретают повышенную поверхностную электропроводность по сравнению с исходными материалами. С помощью новой методики послойного анализа с применением спектроскопии комбинационного рассеяния было установлено², что в ходе модифицирования образцов при их прогревании происходит обогащение поверхности композитов углеродной сажей за счет миграции электропроводящего наполнителя на поверхность композиционных материалов.

С целью получения детальной информации о градиенте концентрации углеродного наполнителя в поверхностном слое полимерных композитов было проведено химическое картирование поперечных срезов образцов материала с использованием TOFSIMS. Поперечные срезы материала были получены с помощью санного микротомы. Характеристические масс-спектральные линии полимера и наполнителя в положительных и отрицательных вторичных ионах были определены при масс-спектральном анализе образцов чистого полипропилена и технического углерода.

Химическое картирование образцов в характеристических ионах позволило определить глубинный профиль концентрации наполнителя в композите. Полученные данные свидетельствуют о том, что на поверхности нанокомпозита полипропилен/технический углерод имеется слой, обогащенный техническим углеродом. Толщина обогащенного слоя составляет около 5 мкм. Полученные методом TOFSIMS результаты хорошо согласуются с данными о градиентной структуре тех же полимерных нанокомпозитов, определенными с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

Эксперименты были выполнены на оборудовании ЦКП АХБС ФИЦ ХФ РАН (№ 506694)).

¹ Лебедев О. В., Яблоков М. Ю., Мухортов Л. А., Гончарук Г. П., Озерин, А. Н. Доклады Академии наук, 2019, **489** (4), 373-378.

² Яблоков М. Ю., Щеголихин А. Н., Лебедев О. В., Гончарук Г. П., Озерин, А. Н. Изв. РАН Сер. хим. 2021, (9), 1816-1821.

Новый способ получения композитных полиакрилонитрильных волокон-прекурсоров с наночастицами диоксида кремния

Л.А. Варфоломеева^{1}, И.Ю. Скворцов¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

*e-mail: varfolomeeva.lidia@mail.ru

Впервые из совместных растворов полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО) с тетраэтоксисиланом (ТЭОС) получены композитные волокна с частицами SiO_2 нанометровых размеров. Переход от растворимого в системе ТЭОС к частицам позволяет варьированием условий формования реализовать градиентное распределение кремнийорганического компонента по сечению волокна. Сначала растворимый ТЭОС подвижен, в зависимости от условий фазового разделения полимерного раствора он мигрирует в объеме формируемого волокна. В результате протекания реакции гидролитической поликонденсации, ТЭОС превращается в нерастворимые в системе частицы полиорганосилоксанов, а затем и в SiO_2 , и положение образованных твердых частиц фиксируется в волокне.

Предварительно исследовано влияние ТЭОС на морфологию растворов ПАН в ДМСО, построены фазовые диаграммы систем ТЭОС - ДМСО и ТЭОС - раствор ПАН в ДМСО и определены области существования совместных растворов и устойчивых эмульсий, а также показано влияние ТЭОС на реологическое поведение смесей и процесс их взаимодействия с осадителями.

В результате, разработана методика получения высокопрочных прекурсорных волокон ПАН (с прочностью на разрыв до 800 МПа) с повышенным содержанием наночастиц SiO_2 с размерами от 3 до 30 нм на периферии волокна, в случае механотропного формования, или в центре при мокром формовании. В обоих случаях регистрировали двукратное различие в концентрации кремния (Рис. 1 а,б).

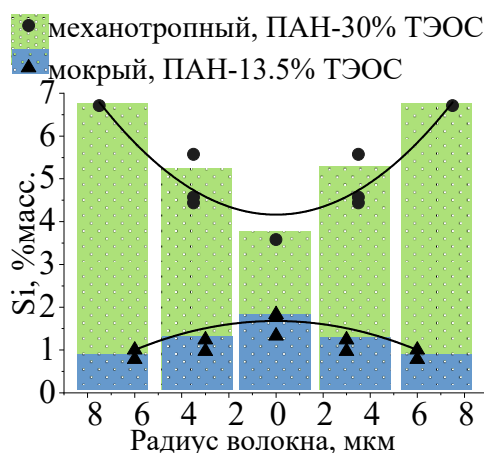


Рис. 1. Распределение содержания кремния вдоль диаметра композитных волокон, полученных механотропным и мокрым способами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № №17-79-30108).

Газоразделительные мембраны на основе полинорборненов с силоксановыми и алкоксисилильными заместителями: взаимосвязь "структура – свойства"

Д.А. Алентьев^{1*}, М.А. Гусева¹, И.Л. Борисов¹, М.В. Бермешев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

*e-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Полинорборнены представляют собой класс полимеров, удобных для разработки новых материалов для мембранного газоразделения как с точки зрения широких возможностей изучения взаимосвязей между строением полимеров и их свойствами путём варьирования строения основных и боковых цепей, так и с точки зрения перспективных газотранспортных свойств ряда этих полимеров¹. Одним из наиболее интересных направлений макромолекулярного дизайна газоразделительных мембран на основе полинорборненов стало введение в боковую цепь этих полимеров гибких кислородсодержащих кремнийорганических заместителей. В отличие от триметилсилильных групп, такие заместители не придают полимерам большого свободного объёма и, соответственно, высокой газопроницаемости, однако полимеры с такими заместителями обладают другими преимуществами, такими как высокая селективность разделения углеводородов, контролируемая растворимостью, высокая селективность разделения CO₂/N₂, стабильность газотранспортных характеристик во времени^{2,3}.

За последние 5 лет нами был синтезирован широкий круг новых метатезисных и аддитивных полинорборненов, содержащих в боковой цепи ди- и трисилоксановые фрагменты, три(*n*-алкокси)силильные заместители с длиной алкильного фрагмента от 1 до 10 атомов углерода (Рис. 1). Систематическое исследование их газотранспортных свойств позволило нам обнаружить ряд ценных взаимосвязей «структура – свойства». Например, было показано, что для разделения CO₂/N₂ наиболее предпочтительными боковыми заместителями является три(*n*-алкокси)силильные группы с короткими алкильными фрагментами, а повышение селективности разделения углеводородов достигается путём увеличения длины гибких фрагментов в заместителях.

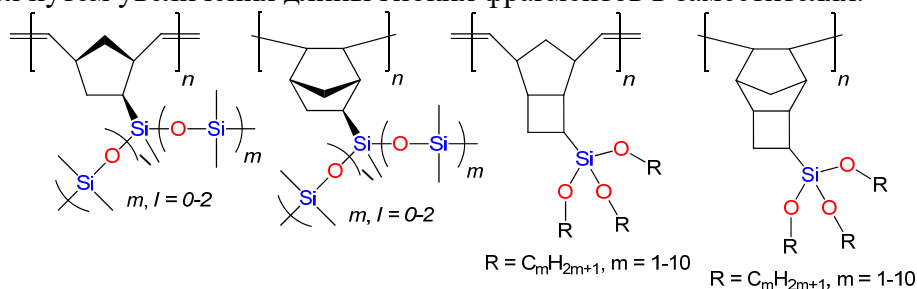


Рис. 1. Структуры исследованных полинорборненов.

В докладе будут обобщены найденные взаимосвязи «структура – свойства» и обозначены возможные направления дальнейшего развития этих исследований.

Работа выполнена при в рамках Госзадания ИНХС РАН.

¹ Wang X., Wilson T.J., Alentiev D., et al. *Polymer Chem.* 2021, **12**, 2947.

² Guseva M.A., Alentiev D.A., Bakhtin D.S., et al. *J. Membr. Sci.* 2021, **638**, 119656.

³ Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., et al. *J. Mater. Chem. A.* 2018, **6**, 19393.

Получение волокнистых сорбционных материалов с градиентным распределением наноразмерных пор

Герасименко П.С.¹, Кузин М.С.¹, Пацаев Т.Д.² Скворцов И.Ю.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

E-mail: gerasimenko11507@yandex.ru

Волокнистые полимерные сорбенты, обладающие достаточной механической прочностью, эластичностью, сорбционной емкостью, широко применяются в различных системах очистки воды и воздуха, а также средствах индивидуальной защиты. Классическими методами получения волокнистых сорбентов являются пропитка готового волокнистого материала сорбентом, получение мембран методом VIPS (*vapor induced phase separation*), позволяющим получать поры различных размеров. Однако в научной литературе существует значительный недостаток работ, посвященных получению сорбционных волокнистых материалов с различным распределением пор по сечению волокна.

Целью работы является поисковое исследование возможности получения волокон с различной морфологией пор, в т.ч. с их градиентным распределением по сечению волокна за счет направленной коагуляции струи раствора парами воды в сочетании с ее продольной деформацией, изучение влияния состава прядильного раствора и условий формования на процесс порообразования, а также механические свойства полученных материалов.

В качестве объекта исследования был выбран классический волокнообразующий полимер ПАН и серия комплексных растворителей на основе диметилсульфоксида (ДМСО) с различным содержанием воды. Методом ротационной реометрии были исследованы вязкоупругие свойства растворов с различным содержанием воды в широком диапазоне концентраций и подобраны оптимальные прядильные системы. С помощью установки растяжения типа RoJER [1] и высокоскоростной камеры с длиннофокусными объективами был изучен процесс растяжения струй прядильных растворов при разных условиях формования: температуры раствора, влажности воздуха и кратности вытяжки. Волокна получали на лабораторном стенде для механотропного формования.

Было показано, что температура раствора определяет его реологическое состояние и поведение при растяжении. Кратность вытяжки определяет диаметр образующихся волокон, а соотношение деформации и влажности воздуха – характер порообразования. Так, открытопористые волокна с размерами пор ~ 15-20 нм образуются при влажности воздуха свыше 30%, а дальнейшее ее повышение приводит к увеличению количества пор и их размера до ~ 45-50 нм. Добавление воды в прядильный раствор снижает влияние влажности и расширяет диапазон влажности, при которой образуются монолитные волокна. Варьирование влажности воздуха и содержания воды в растворе позволило получить волокна с градиентным распределением пор: монолитным ядром и пористой оболочкой с размерами пор ~ 20-30 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-19-00194).

[1] Schummer P., Tebel K.H. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1983, **12**, 331–347.

Особенности селективной сорбции мезопористых полимерных материалов на основе гидрофобного полиэтилена

Звонова А.А.¹, Чаплыгин Д.К.¹, Сорочинская С.А.¹, Копнов А.Ю.¹, Аржакова О.В.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: aleksandra.zvonova@chemistry.msu.ru

В настоящее время актуальной проблемой современного материаловедения является создание пористых полимерных материалов для решения широкого круга практических задач. Пористые сорбционные материалы за счет высокой удельной поверхности и сорбционной емкости используются для решения целого ряда проблем, включая экологические проблемы очистки воды от различных веществ (нефтепродуктов, органических веществ, масляных пятен) и устранения проблем загрязнения окружающей среды. Твердые сорбенты обладают значительной кинетикой сорбции за счет высокой удельной поверхности и эффективной регенеративной способностью, а именно возможностью повторного применения. Основными требованиями, предъявляемыми к полимерным сорбентам для эффективной ликвидации загрязнений, являются их высокая удельная поверхность и гидрофобность, пониженная плотность (способность удерживаться на поверхности воды), способность к удерживанию сорбата при удалении сорбента с рабочих объектов, простота и дешевизна получения и утилизации, стабильность в водной среде и к воздействию химических реагентов и температуры, возможность многократной регенерации, эффективность работы в широком диапазоне температур, нетоксичность и оптимальная стоимость. Одним из эффективных современных методов создания высокой поверхности наноразмерного уровня является структурно-механическая модификация полимеров по механизму крейзинга.

В данной работе предложен подход к созданию мезопористых полимерных материалов на основе гидрофобного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) путем деформирования в присутствии двухфазных эмульсий типа «масло-в-воде» с высоким содержанием воды (более 95 %). Полученные полимерные матрицы исследованы современными физико-химическими методами, включавших оптическую, сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопии, а также метод низкотемпературной сорбции азота. Определены объемная пористость (W) и средний размер пор (r): $W = 45 \%$, $R_{\text{пор}} = 5.5$ нм для ПЭВП и установлена зависимость структурно-морфологических свойств получаемых матриц от степени деформации.

Сорбцию чистого декана, олеиновой кислоты, подсолнечного масла, масла хельбы, дизельного масла и бензина определяли гравиметрическим методом с помощью аналитических весов. На основании кинетических кривых сорбции проведена оценка механизма процесса: сорбция углеводородов и масел пленками ПЭВП наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка. Диффузия в порах сорбента контролирует общую скорость процесса. Поверхностная диффузия, внешний массоперенос между твердой и жидкой фазами и диффузия в порах сорбента вносят свой вклад в общую скорость процесса – сорбция протекает в смешанно диффузионном режиме.

Установлено, что мезопористые полимерные материалы на основе ПЭВП являются эффективными сорбентами с высокой сорбционной емкостью и избирательностью сорбции по отношению к широкому кругу масел и могут быть эффективно использованы в качестве сорбентов как для решения экологических проблем очистки воды от загрязняющих веществ, так и для направленного извлечения ценных масел.

Формирование антибактериальных кремнийорганических материалов с использованием микроорганизмов как порообразующих агентов

Е.А.Ланцова^{1*}, П.В. Рыбочкин¹

¹Тульский Государственный Университет, Лаборатория биологически активных соединений и биокмполитов

*e-mail: e.a.lantsova@tsu.tula.ru

Одной из глобальных проблем является формирование микробных биопленок. Биопленки становятся причинами заболеваний и приводят к большим экономическим потерям¹. Для борьбы с биопленками и планктонными культурами существуют различные методы, например, жидкие формы антисептиков. Однако, их использование может приводить к попаданию биоцида в окружающую среду и дальнейшему росту резистентности микроорганизмов². Решением описанных проблем может быть иммобилизация эффективных антисептиков на поверхности материала-носителя, созданного с помощью золь-гель синтеза³. Для формирования однородной пористой архитектуры могут быть использованы темплаты – молекулы или микроорганизмы.

Сформированы гибридные материалы на основе метилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана 85 об.% /15 об.%. Для формирования пор использованы дрожжи *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559. Полученные материалы отжигали в диапазоне температур от 200 до 1200°. В кремнийорганические матрицы загружен октенидин дигидрохлорид, определены сорбционные и десорбционные свойства материалов.

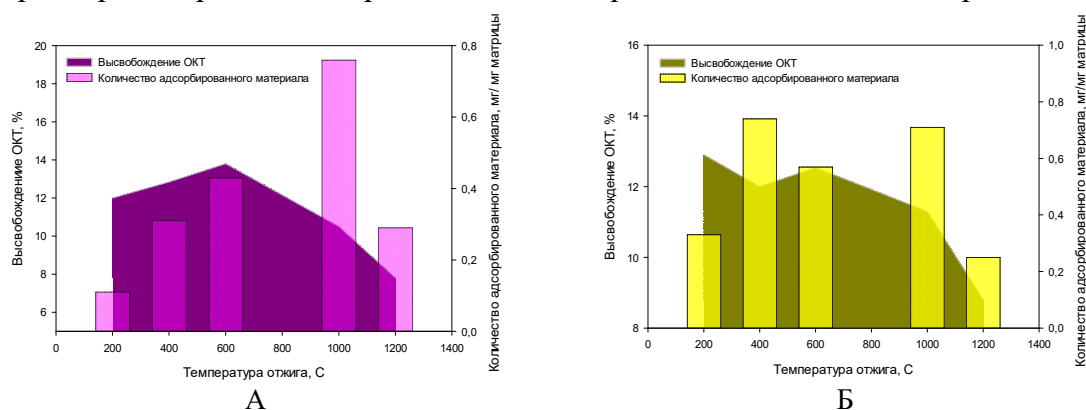


Рисунок 1. Сорбционные и десорбционные свойства антибактериальных материалов. А – с использованием клеток дрожжей, Б- без клеток дрожжей

Согласно рис.1, наибольшим потенциалом для применения в качестве антибактериального материала обладает композит на основе клеток дрожжей, отожженный при температуре 600°C.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ, РНФ № 22-23-20129, <https://rscf.ru/project/22-23-20129> и поддержки правительства Тульской области.

¹ Ciofu, O.; Moser, C.; Jensen, P. Ø.; Høiby, N. *Nat. Rev. Microbiol.* 2022. **20** (10), 621-635

² Buffet-Bataillon, S.; Tattevin, P.; Bonnaure-Mallet, M.; Jolivet-Gougeon, A. *Int. J. Antimicrob. Agents* 2012, **39** (5), 381–389.

³ Zhong, X.; Gao, F.; Lin, H.; Su, G.; Zhou, H.; Zhou, X. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2022, **650**, 129654.

Подходы к управлению самоорганизацией биосовместимых амфифильных блок-сополимеров для получения на их основе мицеллярных структур с регулируемыми свойствами

Е.В. Кузнецова^{1}, Н.Г. Седуш^{1,2}, Ю.А. Пучкова¹, А.А. Пучков¹, С.Н. Чвалун²*

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: kuznetsova.kate992@gmail.com

Самоорганизация амфифильных блок-сополимеров в селективном для одного из блоков растворителе в наноразмерные упорядоченные структуры (чаще всего в сферические мицеллы) активно исследуют вот уже несколько десятилетий. Благодаря строению «ядро-корона» полимерные мицеллы могут выступать в качестве наноконтейнеров для адресной доставки различных биологически-активных веществ, в том числе малорастворимых или нерастворимых в воде лекарственных средств.¹ Кроме того, физико-химические свойства мицеллярных структур, такие как размер, форму, поверхностный заряд, агрегативную устойчивость, сорбционную емкость, скорость высвобождения загруженного вещества, скорость разложения и др., можно регулировать в широком диапазоне в зависимости от конкретной биомедицинской задачи, варьируя или условия получения мицелл или молекулярный состав исходного блок-сополимера.

Работа посвящена поиску и разработке эффективных подходов для «управления» самоорганизацией биосовместимых амфифильных блок-сополимеров на основе лактида и оксида этилена с целью получения мицеллярных носителей на их основе с контролируемыми параметрами. Установлена взаимосвязь молекулярного состава сополимеров поли(лактид)-*б*-поли(этиленоксид) (ПЛА-*б*-ПЭО) и физико-химическими свойствами мицелл.^{2,3,4} Исследовано влияние способа и условий получения (типа неселективного органического растворителя, концентрации и состава органической фазы, объемного соотношения органической и водной фаз и пр.) ПЛА-*б*-ПЭО мицелл на их размер, морфологию, поверхностный заряд и агрегативную стабильность в водной среде.⁵

Установленные зависимости позволили разработать подходы к управлению самоорганизацией биосовместимых ПЛА-*б*-ПЭО сополимеров и получению на их основе наноструктур с заданным размером, повышенной стабильностью, настраиваемой сорбционной емкостью и скоростью высвобождения загруженного вещества, способных к лиофилизации и последующему ресуспендированию в воде⁶, что крайне важно при использовании подобных структур в качестве носителей лекарственных средств.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

¹ Sedush N.G., Kadina Y.A., Razuvaeva E.V., Puchkov A.A. et al. *Nanobiotechnology Reports*. 2021, **16**(4), 421-438.

² Razuvaeva E.V., Kulebyakina A.I., Streltsov D.R., Bakirov A.V. et al. *Langmuir*. 2018, **34**(50), 15470-15482.

³ Kadina Y.A., Razuvaeva E.V., Streltsov D.R., Sedush N.G. et al. *Molecules*. 2021, **26**(3), 602.

⁴ Desyatskova A.M., Kuznetsova E.V., Puchkova Yu.A., Yastremsky E.V. et al. *Mendeleev Commun.* 2023, **33**, 86-89.

⁵ Kuznetsova E.V., Shirokova E.M., Puchkova Yu.A., Yastremsky E.V. et al. *Polymer Sci. Ser. C*. 2023, *in press*.

⁶ Kuznetsova E.V., Sedush N.G., Puchkova Yu.A., Aleshin S.V. et al. *Polymers*. 2023, **15**, 2296.

Стендовые доклады

Механическое поведение гидрогелей на основе полиакриламида при различных видах нагружения

К.Г. Антипова, А.Е. Крупнин, Д.Ю. Столярова, Т.Е. Григорьев*

НИЦ «Курчатовский институт»

*e-mail: antipova.cg@gmail.com

Гидрогели представляют собой трехмерные полимерные сетки, способные удерживать большие объемы жидкости. Высокая биосовместимость, а также сходство их структуры и механических свойств со структурой и механическими свойствами мягких биологических тканей, делает гидрогели перспективным объектом исследования для применения в регенеративной медицине. Несмотря на большое количество работ, посвященное изучению механического поведения гидрогелей, в литературе мало данных о сравнении результатов различных методов механических испытаний. Целью данного исследования являлся анализ механического поведения гидрогелей на основе полиакриламида при различных видах нагружения: растяжении, сжатии, кручении и индентировании, как в натурных экспериментах, так и с привлечением численных и аналитических расчетов.

Объектами исследования выступали гидрогели на основе полиакриламида, полученные методом свободной радикальной полимеризации. Концентрация мономера в прекурсорной смеси составляла 20 масс.%. Количество сшивателя, N,N'-метиленабисакриламида, варьировали в диапазоне от 1 до 9 масс.%. Реакцию проводили в присутствии персульфата аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина.

Испытания на растяжение, сжатие и индентирование проводили на универсальной испытательной машине Instron 5965 (Illinois Tool Works Inc, США). Для исключения избыточного давления на образцы при закреплении в первом виде испытаний изготавливали оснастку с применением 3D-печати. Оценку k -та Пуассона гидрогелей проводили методом цифровой корреляции изображений с использованием программного обеспечения GOM Correlate (Zeiss Group, Германия). Механическое поведение гидрогелей при кручении исследовали на реометре Physica MCR 501 (Anton Paar, Германия). Для верификации определенных по результатам испытаний на растяжение и кручение параметров упругости гидрогелей проводили численное моделирование индентирования с применением метода конечных элементов в программном комплексе ANSYS Workbench (Ansys Inc, США). В качестве нелинейных моделей гиперупругого поведения использовали модели Нео-гука и двухпараметрическую Муни-Ривлина, хорошо описывающие поведение при малых и умеренных деформациях. Данные модели также использовали для аппроксимации кривых растяжения гидрогелей и валидации результатов испытаний на кручение.

В работе проведен сравнительный анализ результатов натурных и численных экспериментов, а также аналитических расчетов. Установлена взаимосвязь между параметрами упругости, определенными при разных видах нагружения, а также особенности поведения гидрогелей, такие как асимметрия механических свойств при растяжении/сжатии. Определены границы применимости нелинейных моделей гиперупругого поведения при описании механического отклика гидрогелей.

Предложенный систематический подход, позволяющий не только отработать методику воспроизводимого получения материалов с заданными механическими свойствами, но и включающий верифицированную экспериментальную методику определения свойств, открывает возможность изготовления и исследования не только гидрогелей из полиакриламида, но и других мягких материалов.

Синтез триазолсодержащих органотриалкоксисиланов и полисилоксанов на их основе в отсутствии классических катализаторов гидролиза и конденсация

Аристова В.А.^{1,2}, Безлепкина К.А.¹, Клокова К.С.¹, Ардабьевская С.Н.^{1,3}, Черкаев Г.В.¹, Дроздов Ф.В.¹, Миленин С.А.^{1,3}, Музафаров А.М.¹*

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

³ Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого

*E-mail: vasilissa.aristova7@gmail.com

Органотриалкоксисиланы являются важнейшим классом органо-неорганических молекул, которые имеют широкое практическое значение и используются в научных исследованиях. Эти соединения являются эффективными модификаторами различных поверхностей для придания им специфических свойств, а также исходными мономерами для синтеза широкого класса олигомерных и полимерных соединений – силсесквиоксанов.^{1,2}

В нашей работе мы представляем оригинальный подход для получения органотриэтоксисиланов исходя из азидопропилтриэтоксисиланов и различного типа субстратов, содержащих терминальную тройную связь по механизму азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) в отсутствии растворителей, лигандов для катализатора и аминов.³

Также мы обнаружили самокатализирующий эффект триазольного фрагмента, получающегося в ходе азид-алкинового циклоприсоединения в реакции гидролиза и конденсации алкоксильных групп, что позволило получить серию силсесквиоксановых продуктов только при добавлении воды, в отсутствии катализаторов.

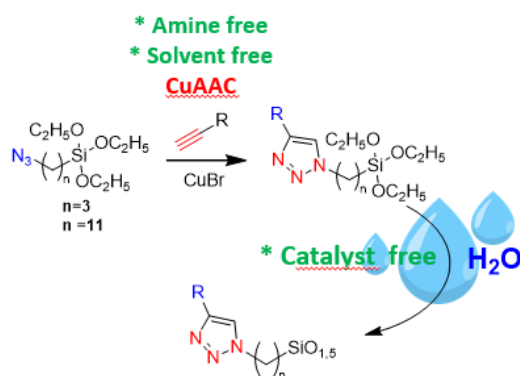


Рис. 1. Получение функциональных органотриалкоксисиланов по реакции азид-алкинового циклоприсоединения и их последующая конденсация

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-10082).

Работа выполнена при поддержке Правительства Тульской области (постановление от 30.12.2021 № 899) в рамках Соглашение №11 от 07 сентября 2022 года.

¹ Limin Wang, Ulrich S. Schubert and Stephanie Hoeffpener, *Chem. Soc. Rev.* 2021, **50**, 6507-6540

² Kazuyoshi Kanamoria and Kazuki Nakanishi, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 754-770

³ Bezlepkina K. A. et al. *ACS Applied Polymer Materials.* 2022. **4**, **9**, 6770–6783.

Получение полисилоксануретановых сополимеров по механизму азид-алкинового циклоприсоединения

Баканов К.К.^{1}, Ардабьевская С.Н.^{1,2}, Клокова К.С.¹, Безлепкина К.А.¹, Бузин А.И.³,
Костров С.А.^{1,3,4}, Миленин С.А.^{1,2}, Крамаренко Е.Ю.^{1,3,4}, Музафаров А.М.^{1,3}.*

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

² Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

*e-mail: bakanov@ispm.ru

Ключевые слова: полидиметилсилоксаны, полиуретаны, азид-алкиновое циклоприсоединение

Создание гибридных полимерных материалов, оптимизированных как с точки зрения экологии, так и с точки зрения экономики, с заданными свойствами, сочетающих в себе лучшие качества различных полимеров – одна из важных задач в полимерной химии. Получение силоксануретановых сополимеров с триазольными фрагментами в основной цепи, оказывающих существенное влияние на механические свойства материалов, открывает новые возможности для создания материалов с особыми свойствами за счет комбинированного влияния сегментов различной природы.

Обзор имеющейся научной литературы по данной тематике позволил выбрать одну из наиболее перспективных стратегий по улучшению свойств ПДМС: синтезирование сополимеров с чередующимися жесткими и мягкими сегментами, где в качестве первых выступают уретановые фрагменты, а в качестве вторых – силоксановые. Конструкция термопластичной полимерной матрицы из полиуретан-силоксанового блок-сополимера могла бы обеспечить желаемую реологию расплава и физико-механические характеристики конечных продуктов, в то время как набор молекулярных наполнителей придавал бы восприимчивость к тому или иному внешнему управляющему воздействию. Благодаря своим уникальным гибридным характеристикам, поли(уретан-силоксановые) сополимеры уже используются в качестве защитных покрытий, а также в качестве селективных мембран или в медицинских имплантатах. Введение же триазольных фрагментов в такие сополимеры может придать химическую инертность к реакционным условиям, например, окислению, восстановлению и гидролизу. Введение динамических полиуретановых фрагментов открывает возможности 3D печати такими полимерами с использованием наиболее доступных и простых методов экструзионной печати термопластичными полимерами, что является перспективным направлением для создания изделий на основе силиконов для их применения в медицине, легкой промышленности и других областях. Таким образом, сочетание уретановых и силоксановых фрагментов в полимерах открывает новые возможности для создания материалов с особыми комбинациями физико-механических свойств благодаря «клик»-реакциям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-43-00057).

Работа выполнена при финансовой поддержке ТПУ Л.Н. Толстого, программа “Приоритет 2030”, соглашение № 073-03-2022-117/7).

Лестничные полифенилсилсесквиоксаны: оптимизация синтеза, особенности структуры и свойства

*Башкова Е.В.^{1, 2, *}, Ершова Т.О.^{1,3}, Анисимов А.А.^{1,2,3}, Темников М.Н.^{1,3},
Щеголихина О.И.¹, Музафаров А.М.^{1,4}*

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

² Московский физико-технический институт

³ Тульский государственный педагогический университет

⁴ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: evbashkova@gmail.com

Полифенилсилсесквиоксаны (ПФСС) – это тип лестничных полимеров, содержащий в себе органическую функциональную группу C_6H_5 и неорганические Si-O-Si связи. Благодаря комбинации жестких полифункциональных блоков с гибкими силоксановыми связями ПФСС проявляют такие эксплуатационные свойства как физическая и химическая стабильность, высокая термо- и радиационная стойкость и гидрофобность. Из ПФСС можно получать прочные гибкие пленки с хорошей оптической прозрачностью в диапазоне видимого света и высоким показателем преломления. Впоследствии эти пленки могут использоваться в качестве эффективных прозрачных и долговечных защитных покрытий. Помимо этого, ПФСС проявляют диэлектрические свойства, поэтому их также можно применять в качестве изоляционных материалов.

В лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН лестничные ПФСС (л-ПФСС) получают путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака. Главными достоинствами такого подхода является то, что аммиак здесь играет роль как растворителя, так и катализатора процесса, при этом полученный полимер не нуждается в очистке: при декомпрессии происходит мгновенное удаление активной среды из зоны реакции. Помимо этого, данный метод отличается простотой получения высокомолекулярных л-ПФСС и большей экологичностью, поскольку после декомпрессии аммиак может быть регенерирован и использован повторно. Однако, несмотря на приведенные достоинства, есть некоторые аспекты, которые необходимо усовершенствовать.

На данный момент основной проблемой является то, что данный подход требует проведения реакции при температуре 150°C , вследствие чего в автоклаве развивается высокое давление (150 атм.). Поэтому, одной из важнейших задач при получении л-ПФСС данным методом является оптимизация условий синтеза.

В данной работе будет представлен метод снижения давления путем варьирования количества закачиваемого в автоклав аммиака, а также подбор необходимого времени синтеза для получения полимеров с высокой молекулярной массой.

Другим важным аспектом, требующим внимания, является переработка л-ПФСС. Эта проблема актуальна для всех видов полимеров, особенно для высокомолекулярных. Без внешних агрессивных факторов полимеры очень долго разлагаются, тем самым загрязняя окружающую среду. Необходима возможность рецикла уже использованных изделий, что предотвращает их неэффективную утилизацию, а также дает возможность создания новых материалов из исходных соединений.

В представленной работе разработаны несколько способов переработки полученных полимерных пленок методом разложения до исходных мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №23-79-10256).

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО РЕАКЦИИ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Безлепкина К.А.^{1}, Беликова И.И.^{1,2}, Аристова В.И.^{1,2}, Ардабьевская С.Н.^{1,3}, Клокова К.С.¹, Мигулин Д.А.¹, Дроздов Ф.В.¹, Миленин С.А.^{1,3}*

¹ Институт синтетический и полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

³ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

*e-mail: Bezlepkina_ka@ispm.ru

Кремнийорганические молекулы как индивидуального, так и полимерного строения являются неотъемлемой частью современного промышленного производства и высоких технологий. Важным элементом управления свойствами, а, следовательно, и потенциальной областью применения конкретных материалов на основе кремнийорганических молекул является введение соответствующих органических или элементоорганических заместителей в их структуру.

Реакция катализируемого медью азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) уже давно зарекомендовала себя как универсальный подход для синтеза полимеров и их постполимеризационной функционализации, так как она может эффективно работать в мягких условиях, в среде любых растворителей или в их отсутствии, толерантна практически к любым видам субстратов, требует в основном коммерчески доступных реагентов и позволяет проводить взаимодействия с количественными выходами.¹

В данной работе мы исследовали процесс получения кремнийорганических молекул различной сложности (низкомолекулярный (3-азидопропил)триэтоксисилан, полидиметилсилоксаны телехеликового строения и карбосилановый дендример 3ей генерации) в присутствии гетерогенного катализатора на базе частиц силикагеля, обремененных триазолсодержащим сверхразветвленным силсесквиоксановым олигомерным комплексом Cu (I), который показал свою неплохую эффективность относительно более стандартных структур.

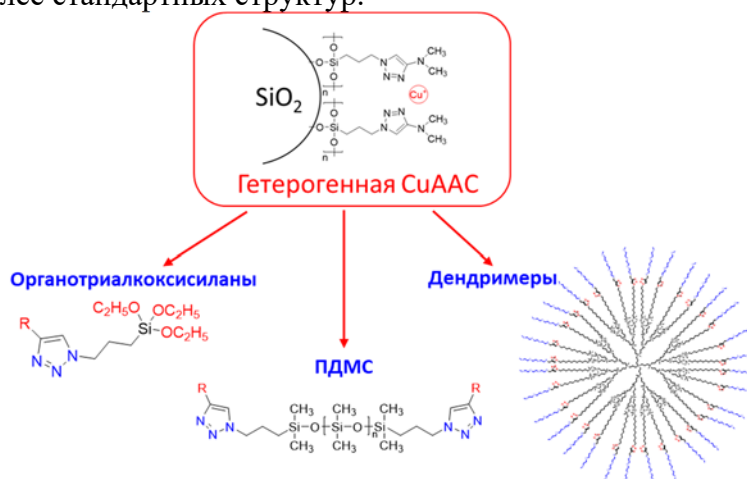


Рис. 1. Общая схема получения функциональных кремнийорганических молекул

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-10082).

¹ Bezlepkina K. A. et al. *ACS Applied Polymer Materials*. 2022, 4 (9), 6770-6783.

Синтез функциональных полидиметилсилоксанов по механизму азид-алкинового циклоприсоединения в присутствии гетерогенного катализатора

Беликова И.И.^{1,2}, Безлепкина К.А.¹, Ардабьевская С.Н.^{1,3}, Клокова К.С.¹, Аристова В.А.^{1,2}, Мигулин Д.А.¹, Дроздов Ф.В.¹, Миленин С.А.^{1,3}.*

¹ Институт синтетический и полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

³ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

*e-mail: irinabelikova02@gmail.com

Кремнийорганические соединения объединяют в себе уникальную комбинацию из кремниевой и органической составляющей, что определяет их особые свойства и области применения. Для введения органических заместителей и функциональных групп различной природы в структуру полиорганосилоксанов представляет особый интерес катализируемая медью реакция азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), позволяющая проводить взаимодействия с количественными выходами, с широким рядом субстратов, а также в присутствии гетерогенных катализаторов¹.

Реакция CuAAC все активнее начинает применяться в химии силиконов². Однако, на данный момент, в литературе мало работ, посвящённых данной реакции, проведённой по принципам «зелёной» химии с широким рядом субстратов. Ранее нашей научной группой был разработан универсальный подход к функционализации азидосодержащих силоксанов по реакции CuAAC без растворителя или в присутствии «зеленого» растворителя этилацетата, где в качестве катализатора использовали бромид меди (I).

В данной работе нами был разработан метод синтеза функциональных полидиметилсилоксанов по реакции CuAAC в присутствии гетерогенного катализатора. Все функциональные фрагменты вводились в структуру полимеров в безрастворных условиях. В результате был получен и охарактеризован широкий ряд функциональных соединений с высокими выходами.

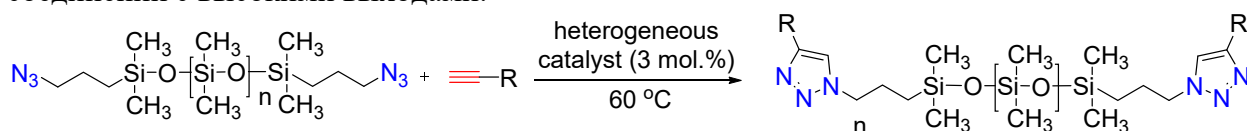


Рис. 1. Общая схема получения функциональных силоксанов по реакции CuAAC в присутствии гетерогенного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-10082).

¹ Pitchaimani Veerakumar, Nithya Velusamy, Pounraj Thanasekaran, King-Chuen Lin and Seenivasan Rajagopal, *React. Chem. Eng.* 2022, **7**, 1891-1920

² Kseniya A. Bezlepina, Sofia N. Ardabevskaia, Kseniya S. Klokova, Aleksei I. Ryzhkov, Dmitry A. Migulin, Fedor V. Drozdov, Georgij V. Cherkaev, Aziz M. Muzafarov and Sergey A. Milenin, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, **4**(9), 6770-6783

Структурирование в растворах гидрофобно-модифицированных полиэлектролитов: роль обменных и корреляционных взаимодействий

К.А. Белкина^{1,2}, А.И. Буглаков², В.В. Василевская²*

¹Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)

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

*e-mail: belkina.ka@phystech.edu

Гидрофобно-модифицированные полиэлектролиты представляют собой класс полиэлектролитов с пришитыми нерастворимыми группами. В отличие от нейтральных амфифильных макромолекул в таких полимерах структурирование определяется в том числе электростатическими и корреляционными взаимодействиями. Использование таких макромолекул открывает новые возможности для создания биомиметических материалов с контролируемыми свойствами.

В данной работе методом мезоскопического компьютерного моделирования¹ с явным учетом электростатики² было исследовано структурирование в растворах гидрофобно-модифицированных разветвленных электролитов в зависимости от электростатической силы и гидрофобности пришитых групп. Определены области стабильности структур различных геометрий. В режиме слабого электростатического взаимодействия поведение таких растворов качественно повторяет поведение растворов нейтральных амфифильных гребнеобразных макромолекул³ – самосборка в этом случае определяется в том числе ориентационно-индуцированными и мостиковыми взаимодействиями. В режиме сильной электростатики при возникновении частичной конденсации контрионов самосборка определяется корреляционными взаимодействиями. В данном случае наблюдается формирование мультидоменных структур за счет корреляционного притяжения между отдельными мицеллами. Последующий обмен гидрофобными группами между отдельными доменами приводит к образованию “мостиков”, что дополнительно стабилизирует данные структуры. Агрегаты, сформированные в первом режиме оказываются более устойчивыми к изменению качества растворителя для боковых групп по сравнению со структурами, образованными за счет корреляционных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-73-20104). Моделирование проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

¹ Robert D. Groot, Patrick B. Warren. *J. Chem. Phys.* 1997, **107**, 4423-4435.

² Gavrilov, A. A., Chertovich, A. V., & Kramarenko, E. Y. *The Journal of chemical physics.* 2016, **145**(17).

³ Shuldyakov, G.A., Buglakov, A.I. & Larin, D.E. *Polym. Sci. Ser. A.* 2023, 1-14.

Мультихромофорные системы на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией

А.С. Белова¹, Ю.Н. Кононевич¹, Д.С. Ионов², В.А. Сажников²,
О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,3}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Центр фотохимии ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

³Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: belova.asya@gmail.com

Эксимеры – это димеры, образующиеся при взаимодействии молекул, одна из которых находится в возбужденном состоянии. Системы с мономер-эксимерной флуоресценцией представляют большой интерес в науке и материаловедении, так как могут применяться в качестве сенсоров, чувствительных к изменению внешних факторов (температура, полярность среды, наличие катионов и анионов или органических молекул), а также в качестве светоизлучающих слоев в органических диодах для OLED-технологий.

Одним из эффективных подходов к получению систем с мономер-эксимерной флуоресценцией является фиксация флуорофоров на близком расстоянии для повышения вероятности межфлуорофорного взаимодействия. Силоксаны различного строения являются удобными матрицами для прививки флуорофоров, так как обладают рядом ценных свойств: низкий энергетический барьер вращения связи Si-O-Si, широкий ряд и доступность исходных соединений, возможность регулировать гибкость-жесткость структуры за счёт заместителей у атома кремния, возможность фиксации нескольких флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии, а также биоинертность и нетоксичность.

В данной работе синтезирован широкий ряд новых мультихромофорных соединений на основе силоксановых матриц линейного, циклического и полимерного строения и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией (Рис. 1).

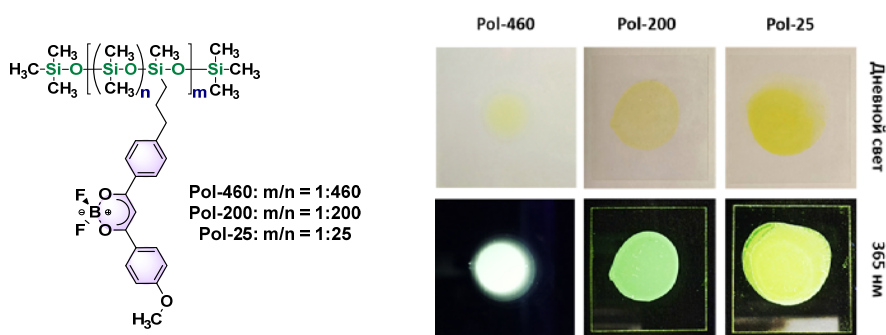


Рис. 1. Структура полисилоксанов с привитыми фрагментами дибензоилметаната дифторида бора и их фотографии при дневном свете и возбуждении светом 365 нм.

Для полученных систем установлено влияние полярности растворителя, температуры, длины и гибкости силоксанового спейсера на процесс эксимеризации. Показана потенциальная применимость полученных систем в качестве соединений с монофлуорофорным белым излучением для OLED-приложений, в биовизуализации, в качестве температурных, механо- и сольватохромных сенсоров¹⁻³.

¹ A. S. Belova, et al. *Dye. Pigment.* 2022, **208**, 110852.

² A. S. Belova, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2023, **127**, 5881–5898.

³ A. S. Belova, et al. *Polymers*. 2022, **14**, 5075.

Кремнийорганические триазолсодержащие полимеры как основа функциональных материалов

*Ю.И. Болгова**, О.М. Трофимова, Н.П. Кузнецова, Т.А. Семенова,
А.И. Емельянов, А.С. Поздняков

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

*e-mail: omtrof@irioch.irk.ru

Гетероцепные кремнийорганические полимеры находят все более широкое применение в различных областях науки, техники и технологии благодаря сочетанию уникальных и практически важных свойств, таких как высокая химическая, термическая и механическая стабильность, низкая диэлектрическая проницаемость, гидрофобность и биосовместимость. Полиорганосилоксаны с такими свойствами необходимы для создания эффективных биомедицинских, оптических, каталитических и сорбционных материалов и др. В последние годы азолсодержащие полимеры привлекают повышенное внимание исследователей в связи со значительным потенциалом создания функциональных материалов широкого спектра действия. Интерес к таким полимерам вызван созданием на их основе новейших высокотехнологичных полимерных материалов, в том числе наносистем и биологически активных веществ. Объединение возможностей химии азолсодержащих полимеров и полиорганосилоксанов является перспективным направлением создания функциональных кремнийорганических полимерных систем.

Новые функциональные кремнийорганические полимеры C1–C5 содержащие в боковых цепях триазольные и триэтоксисилильные группы синтезированы реакцией радикальной полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола и триэтокси(винил)силана в присутствии ДАК в качестве инициатора при 60 °С в течение 7 ч (Рис. 1). Соотношение исходных мономеров варьировалось от 10:90 до 90:10 мол. %.

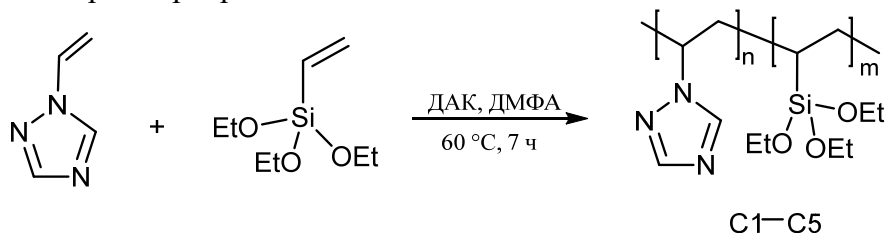


Рис. 1. Синтез поли(1-винил-1,2,4-триазол–триэтоксивинилсилана) C1–C5

Полученные полимеры различного состава представляют собой порошки белого цвета, растворимые в воде и биполярных органических растворителях, но нерастворимые в хлороформе, гексане, бензоле и ацетоне. Средневесовая молекулярная масса полимеров варьируется от 21 до 174 кДа в зависимости от состава сополимера. Индекс полидисперсности составляет 1.85–1.90. Полученные полимеры обладают высокой термической стабильностью до 270 °С. Наличие гидролитически активных алкоксисилильных групп в сополимерах позволяет вовлечь их в трехмерную поликонденсацию. Путем модификации растворимых гибкоцепных сополимеров получены пространственно сшитые полимеры за счет образования силоксановых связей Si–O–Si. Синтезированные полиорганосилоксаны перспективны в качестве практически значимых полимерных материалов, таких как протонпроводящие мембраны, функциональные гидрогели и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00328).

Аэрогели содержащие полые кремнийорганические частицы

Борисов К.М.^{1,2*}, Музафаров А.М.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
ул. Профсоюзная, д. 70, Москва, 117393 Россия;*

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова,
д. 28, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: bora.91@mail.ru*

В работе показан метод получения кремнийорганических аэрогелей с использованием сверхразветлённого полиметилэтоксисилоксана, содержащего полиэтиленоксидные заместители. В работах^{1,2} было продемонстрировано, что подобные кремнийорганические субстанции обладают высокой поверхностной активностью и с их помощью возможно получения полых кремнезёмных частиц. В данном случае, такие прекурсоры были использованы для стабилизации эмульсий вода-масло на первой стадии и дальнейшего их желирования с образованием геля, содержащего полые частицы. Наличие метильных групп в исходных прекурсорах, обеспечивает высокие показатели гидрофобности у получаемых аэрогелей.

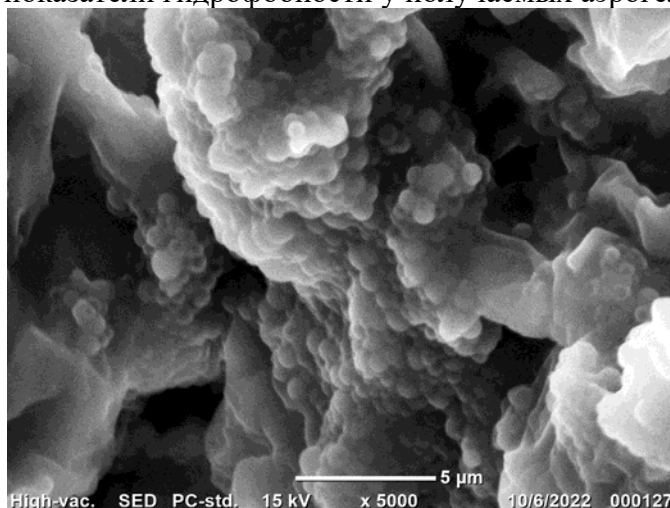


Рис. 1. Структура аэрогеля

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-43-04439)

¹ Hailin Wang, Garima Agrawal, Larisa Tsarkova, Xiaomin Zhu, Martin Möller. Self-Templating Amphiphilic Polymer Precursors for Fabricating Mesostructured Silica Particles: A Water-Based Facile and Universal Method. *Adv. Mater.* 2013, 25, 7, 1017–1021.

² Chi Zhang, Kelu Yan, Chunyan Hu, Yongliang Zhao, Zhi Chen, Xiaomin Zhu and Martin Moller. Encapsulation of enzymes in silica nanocapsules formed by an amphiphilic precursor polymer in water. *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3, 7, 1261–1267.

Синтез высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров и их применение в качестве пропитки различных материалов

Д.М. Борисова^{1}, А.А. Калинина¹, Музафаров А.М.^{1,2}*

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

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

*e-mail: borisova@ispm.ru

Кремнийорганические олигомеры находят широкое применение для модификации различных материалов: металлических поверхностей, текстиля, строительных материалов и т.д.¹.

В свою очередь, метилсилсесквиоксаны с высоким содержанием гидроксильных групп представляют большой интерес из-за наличия реакционноспособных гидроксильных групп, которые могут обеспечить прививку полиметилсилсесквиоксана к поверхности стекла, ткани, металла и т.д.².

Цель настоящей работы является синтез высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров и оценка перспектив их применения в качестве модификаторов ткани и древесины различных пород.

Синтез олигомеров, различающихся молекулярной массой, содержанием гидроксильных групп, проводили путем гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана в нейтральных условиях под давлением (рис.1)^{3,4}.



Рис. 1. Схема гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана

В работе будут представлены результаты исследования влияния полученных олигомеров на гидрофобность поверхности, адгезионную прочность, паропроницаемость и жесткость тканей, огнестойкость и влагопоглощение древесины различных пород.

¹ Baney R. H. et al. Silsesquioxanes //Chemical Reviews. 1995. Т. 95. № 5. С. 1409-1430.

² Frye C. L., Collins W. T. Oligomeric silsesquioxanes, (HSiO_{3/2})_n //Journal of the American Chemical Society. 1970. Т. 92. №. 19. С. 5586-5588.

³ Калинина А. А. и др. Гидролитическая поликонденсация метилтриалкоксисиланов под давлением //Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. №. 4. С. 1104-1109.

⁴ Егорова Е. В. и др. Поликонденсация алкоксисиланов активной среде-универсальный метод получения полиорганосилоксанов //Доклады академии наук. – 2009. – Т. 424. – №. 2. – С. 200-204.

Новые термореактивные олигоими́ды с концевыми пропаргильными группами

В.С. Боченков, Р.Н. Шамсутдинова, А.И. Рыжков, А.И. Бузин, А.А. Кузнецов*

Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н.С. Ениколопова

*e-mail: v.bochenkov@ispm.ru

С использованием разработанной ранее в ИСПМ РАН эффективной методики одностадийной каталитической поликонденсации в активной среде синтезирована серия новых термореактивных диимидов (ДИ) и олигоими́дов (ОИ) различного строения с концевыми пропаргильными группами, способных к термоотверждению без выделения летучих побочных продуктов. Для введения концевых пропаргильных групп использовали 4-(пропаргилокси)анилин (ПАН), предварительно полученный конденсацией ВОС-замещенного 4-аминофенола с тозилпропаргильным эфиром. Конденсацией ароматических диангидридов (ДА) тетракарбоновых кислот с ПАН в соотношении 1:2 моль получали «димеры» строения ПАН-ДА-ПАН с концевыми пропаргильными группами. С использованием диамина (ДАм), ДА и ПАН в соотношении 1:2:2 получали «олигомеры» строения ПАН-ДА-ДАм-ДА-ПАН. В качестве ДА использовали диангидрид 2,2-бис[(3,4-дикарбофеноксифенил)пропана. В качестве ДАм использовали 3,4-оксидианилин и 4,4-оксидианилин (ОДА). Во всех случаях процесс синтеза ДИ и ОИ протекает при 140-160 °С в течение 1-2 часов. Структуры всех синтезированных ДИ и ОИ подтверждены методами ИК и ¹H-ЯМР спектроскопии. В ИК-спектрах продуктов наблюдаются полосы поглощения в области 3290 и 2120 см⁻¹, характерные для колебаний связей ≡C-H и C-C соответственно. Ими́дизация подтверждается появлением типичных полос поглощения C=O групп ими́дного цикла в области 1780 и 1720 см⁻¹. Синтезированные ОИ и ДИ растворимы в хлороформе, ацетоне, ТГФ, и, следовательно, могут подвергаться переработке растворными методами. Для модельного соединения ПАН-ДАм-ОДА (2:2:1) изучена кинетика сшивки по данным ДСК, записанных при разных скоростях нагрева с последующей обработкой по методу Киссинджера и Фридмана. Значение энергии активации реакции сшивки составляет порядка 140 кДж/моль. Термическая и термоокислительная стабильность сшитых полимеров была исследована методом ТГА. Значения 10%-ой потери массы полимеров на воздухе превышают 500 °С. После отверждения у всех полимеров отсутствует растворимость в органических растворителях, таких как CDCl₃, ДМСО, ДМФА, N-МП. Синтезированные олигомеры могут быть использованы в качестве высокотемпературных связующих.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-01173).

Наночастицы LuF_3 как перспективный радиосенсибилизатор для клеток меланомы линии B16F10 *in vitro*

Д.А. Винник¹, М.В. Романов², В.К. Иванов³, А.Л. Попов¹

¹Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

²Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

³Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН

*e-mail: dashavin.nik@yandex.ru

Лучевая терапия является одним из наиболее эффективных способов лечения онкологических заболеваний и используется в 70% случаев. Одними из перспективных радиотерапевтических методов повышения эффективности облучения являются использование различных наноформуляций на основе золота, гадолиния, серебра, висмута и различных оксидов тяжелых металлов. Радиосенсибилизаторы повышают эффективность радиотерапии за счет снижения лучевой нагрузки на здоровые клетки и за счет прецизионности действия. Облучение фторсодержащих соединений рентгеновскими лучами может индуцировать радиолуминесценцию, что приводит к генерации электронов, которые запускают процессы повреждения клеточных структур.

Нами разработана схема синтеза нового типа наночастиц перспективных в качестве радиосенсибилизатора. Наночастицы фторида лютеция (LuF_3) обладают гидродинамическим диаметром 193 нм, значение ζ -потенциала составляет -16 ± 1 мВ. Мы показали, что стабилизация таких наночастиц с помощью лимонной кислоты обеспечивает достаточную агрегативную устойчивость. Целью нашей работы было исследование влияния наночастиц фторида лютеция (LuF_3) на клетки меланомы линии B16F10 в условиях воздействия рентгеновского облучения *in vitro*.

Анализ цитотоксичности наночастиц LuF_3 методом МТТ-теста на культуре клеток меланомы линии B16F10 показал, что при их инкубации в течении 72 часов в концентрации 250 и 500 мМ доля мертвых клеток не превышала 25% от общего числа клеток.

Анализ радиосенсибилизирующих свойств наночастиц анализировали в условиях воздействия рентгеновскими лучами. При оценке клоногенной активности клеток была выявлена зависимость, при концентрации наночастиц LuF_3 250 мМ и дозе 2 Гр и 4 Гр число колоний уменьшилось на 50% и 80% соответственно, по отношению к контролю. При концентрации наночастиц в 500 мМ колонии не образовывались как в облучённой, так и в необлученной группах. Таким образом клетки меланомы линии B16F10, предобработанные наночастицами LuF_3 , после воздействия рентгеновских лучей, формируют меньше колоний по сравнению с клетками без наночастиц, что свидетельствует о выраженном радиосенсибилизирующем действии синтезированного наноконструкта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-73-10231

¹ Baskar R, Lee KA, Yeo R, Yeoh KW. Cancer and radiation therapy: current advances and future directions. *Int J Med Sci.* 2012; **9**(3):193-9.

² Matsudaira H, Ueno AM, Furuno I. Iodine contrast medium sensitizes cultured mammalian cells to X rays but not to γ rays. *Radiat Res.* 1980; **84**(1):144-8.

³ Castillo MH, Button TM, Doerr R, Homs MI, Pruett CW, Pearce JJ. Effects of radiotherapy on mandibular reconstruction plates. *Am J Surg.* 1988; **156**(4):261-3.

Высокоэффективная электрочувствительная суспензия оксида графена, модифицированного хитозаном

П.А. Вовкотруб^{1,2}, В.В. Ломовкин^{1,2}, М.К. Рабчинский³, А.Ю. Вдовиченко², Д.Ю. Столярова².*

¹Московский физико-технический институт (НИУ)

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

³Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН

*e-mail: vovkotrub.pa@phystech.edu

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – «умные» материалы, обратимо и предсказуемо реагирующие на внешние электрические поля (ВЭП). Они представляют собой суспензии легко поляризуемых частиц наполнителя, диспергированных в изолирующей жидкости. На данный момент в качестве наполнителей для ЭРЖ используют: алюмосиликаты, оксиды металлов, полимеры и углеродные наноматериалы^{1,2}.

В данном исследовании был разработан композиционный наполнитель для ЭРЖ на основе оксида графена (ОГ) модифицированного низкомолекулярным хитозаном. Морфологию частиц и их химическую структуру исследовали методами оптической, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Для оценки степени прививки хитозана к поверхности оксида графена проводили термогравиметрический анализ. Далее из нанокомпозита была приготовлена суспензия на основе промышленного полидиметилсилоксана низкой молекулярной массы (ПМС-100). Концентрацию наполнителя изменяли от 0,33 до 0,75 масс.%. Исследование реологических и электрореологических свойств суспензий проводили с помощью ротационного реометра Physica MSR 501 с высоковольтным внешним источником постоянного напряжения. Структуры суспензий вне и под действием ВЭП изучали методом оптической просвечивающей микроскопии. Также был проведен седиментационный анализ полученных образцов.

По результатам ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что частицы хитозана были привиты к поверхности ОГ посредством карбоамидных связей. После проведения цикла реологических и электрореологических испытаний образцов суспензий, было установлено, что полученная жидкость обладает выраженными электрореологическими свойствами и высокой эффективностью. Для всех образцов были получены значения пределов текучести в полном диапазоне значений ВЭП. Осцилляционные тесты позволили определить величины модулей накопления и потерь полученных суспензий во всем исследованном диапазоне напряжений. Также образцы оказались пригодны для продолжительной циклической работы и демонстрировали обратимую и воспроизводимую производительность даже при высоких электрических полях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания НИИЦ «Курчатовский институт».

¹ Wang Y. et al. *Materials*. MDPI, 2022. Vol. 15, № 1.

² Liang Y. et al. *Engineering*. Chinese Academy of Engineering, 2022.

Магнитная анизотропия игольчатых монокристаллических включений MnSb в матрице InSb

А.И. Дмитриев^{1}, А.В. Кочура^{2,5}, А.П. Кузьменко², Зо Хтет Аунг², В.В. Родионов², С.Ф. Маренкин^{3,4}, Б.А. Аронзон⁵*

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

²Юго-Западный государственный университет

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

⁴Национальный исследовательский технологический университет МИСиС

⁵Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

*e-mail: aid@icp.ac.ru

При $T = 5 - 350$ К измерены полевые зависимости намагниченности $M(H)$ игольчатых монокристаллических включений MnSb в матрице InSb в двух ориентациях: вектор напряженности магнитного поля направлен вдоль и поперек игл¹. Анализ кривых $M(H)$ позволил определить величину поля магнитной анизотропии H_A для некоторых фиксированных значений температуры, а также направление оси легкого намагничивания, которое оказалась перпендикулярно оси с монокристаллических включений MnSb. Установлено, что величина K прямо пропорциональна $(M_s)^n$ в диапазоне температур $5 - 350$ К с показателем степени $n = 3.2 \pm 0.4$ в соответствии с теориями, развитыми в работах Акулова, Зинера и Калленов. Значение показателя степени n соответствует случаю, когда в величину эффективной анизотропии $K(T)$ вносят сопоставимый вклад обе константы первого K_1 и второго K_2 порядков. По ориентационной зависимости спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) определены их величины $K_1 = -1.58 \times 10^6$ эрг/см³, $K_2 = 1.11 \times 10^6$ эрг/см³ (рис. 1, рис. 2).

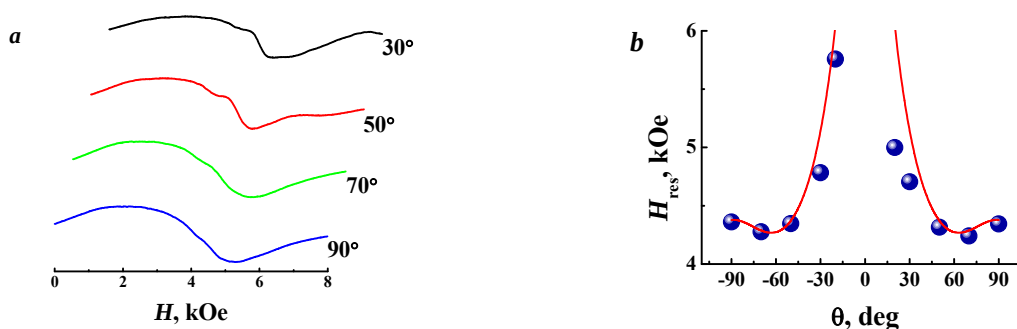


Рис. 1. Измеренные при $T = 300$ К для образца InSb-MnSb спектры ФМР в различных ориентациях магнитного поля спектрометра относительно оси с включений MnSb (a) и зависимость резонансного поля H_{res} основной линии ФМР от угла θ между линиями напряженности постоянного магнитного поля спектрометра и осью с включений MnSb (b)

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственных заданий АААА-А19-119092390079-8, 0851-2020-0035, а также РФФ (21-12-00254) и программы «Приоритет-2030» (075-15-2021-1213).

¹ Дмитриев А.И., Кочура А.В., Маренкин С.Ф., Lahderanta Е., Кузьменко А.П., Аронзон Б.А. Письма в ЖТФ. 2021, **47**(10), 46-49.

Магнитодинамика спонтанного спин-переориентационного перехода в наночастицах ε - $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$

А.И. Дмитриев, М.С. Дмитриева*

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

*e-mail: alex-dmitriev2005@yandex.ru

Обнаружено резкое уменьшение намагниченности практически до нуля упорядоченных массивов нанопроволок ε - $\text{In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ (рис. 1) в окрестности 190 K^{1,2,3}. Температурные вариации намагниченности нанопроволок описываются законом Блоха 3/2 с учетом спонтанного поворота оси их легкого намагничивания – спин-переориентационного перехода (рис. 2). Определены механизмы перемagnetизации нанопроволок и значения ключевых микроскопических параметров спиновой системы нанопроволок и обменного взаимодействия в них (спин-волновая жесткость и обменный интеграл). Установлено соответствие обменных интегралов, определенных в рамках теории элементарных магнетонных возбуждений, число которых растет по закону 3/2, и приближения молекулярного поля Вейса.

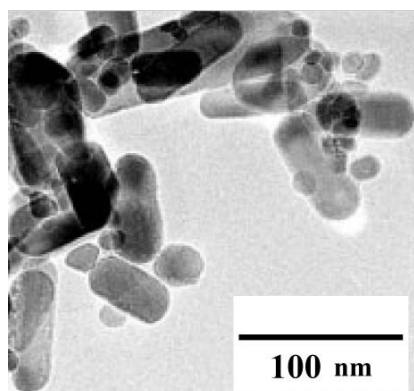


Рис. 1. Изображение наночастиц ε - $\text{In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа

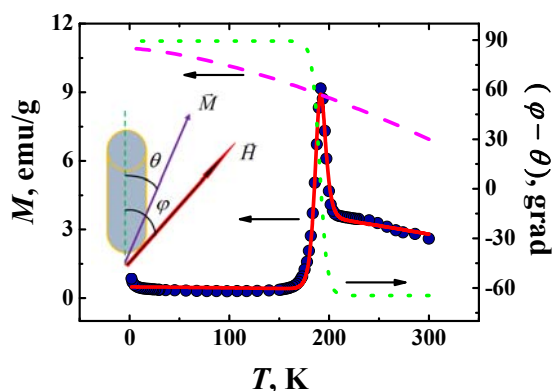


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности M нанопроволок ε - $\text{In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$, измеренная в магнитном поле напряженностью 1 кОе в режиме охлаждения. Сплошной линией показана аппроксимация. Штриховым пунктиром показана зависимость Блоха 3/2, когда $\varphi - \theta = 0$. Точечным пунктиром показана зависимость разности углов $\varphi - \theta$. На врезке показан способ отсчета углов φ и θ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания АААА-А19-119092390079-8.

¹ Дмитриев А.И., Коплак О.В., Naimai A., Tokoro H., Ohkoshi S., Моргунов Р.Б. ФТТ. 2013, **55**(11), 2140-2147.

² Дмитриев А.И., Коплак О.В., Naimai A., Tokoro H., Ohkoshi S., Моргунов Р.Б. ФТТ. 2014, **56**(9), 1736-1739.

³ Дмитриев А.И., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2015, № 5, 21-25.

Исследование кинетики полимеризации циан-*n*-ксилилена в конденсированном состоянии методом *in-situ* ДСК

П.В. Дмитрияков^{1*}, А.И. Бузин², С.А. Завьялов¹, Д.Р. Стрельцов^{2,1}

¹НИЦ «Курчатовский институт»

²ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: dmitryakov@mail.ru

Поли(*n*-ксилилены) (коммерческое название - парилены) - класс полимеров, традиционно получаемые методом полимеризации из газовой фазы, которые позволяют формировать тонкопленочные бездефектные конформные покрытия контролируемой толщины при отсутствии растворителей или катализаторов. Высокая реакционная способность *n*-ксилиленов и их низкая температура полимеризации делает изучение механизма полимеризации нетривиальной задачей.

Настоящая работа является продолжением серии работ по исследованию кинетики полимеризации *n*-ксилилена и его производных методом высоковакуумной *in-situ* ДСК.

В предыдущих работах кинетика полимеризации *n*-ксилилена (ПК)¹, хлор-*n*-ксилилена (хлор-ПК)² и дихлор-*n*-ксилилена (2,3-дихлор-ПК)³ в конденсированном состоянии была изучена с помощью *in-situ* ДСК, используя калориметр теплового потока, интегрированный в вакуумный реактор полимеризации.

В данной работе была изучена кинетика полимеризации циан-замещенного *n*-ксилилена (циан-ПК). Были определены тепловой эффект реакции полимеризации циан-ПК — 42±3 кДж/моль и ее температурный диапазон — от -140 до -100°C.

Для анализа кинетики полимеризации был использован дифференциальный изоконверсионный метод Фридмана. Изменение эффективной энергии активации реакции полимеризации со степенью конверсии указывает на переход от реакционно-контролируемого к диффузионно-контролируемому режиму реакции полимеризации. С помощью метода безмодельной кинетики на основе компенсационного эффекта сделана оценка моделей реакции, которые не зависят от скорости нагрева и соответствуют модели Авраами-Ерофеева 2-го порядка для полимеризации незамещенного ПК **Error! Bookmark not defined.** в диапазоне степеней конверсии 20-80%, реакции второго порядка для полимеризации хлор-ПК **Error! Bookmark not defined.** в диапазоне 30-90% и линейной комбинации моделей реакции 1-го и 2-го порядка для полимеризации 2,3-дихлор-ПК **Error! Bookmark not defined.** и циан-ПК в диапазоне 20-100%. Предположено, что наблюдаемые различия можно объяснить гетерогенным характером кинетики полимеризации *n*-ксилиленов в твердом состоянии, а также различием в скоростях нуклеации и роста.

¹ Streltsov D.R., Buzin A.I., Dmitryakov P.V., Kamasa P., Ivanov D.A., Chvalun S.N. *Thermochimica Acta* 2016, **643**, 65-72.

² Streltsov D.R., Buzin A.I., Dmitryakov P.V., Chvalun S.N. *Thermochimica Acta* 2018, **664**, 32-38.

³ Streltsov D.R., Buzin A.I., Dmitryakov P.V., Savinov D.V., Chvalun S.N. *Thermochimica Acta* 2021, **699**, 178890.

Поверхностная модификация алюминиевого сплава 1580 теломерами тетрафторэтилена

Дорина Я. В.^{1}, Жидков М. В.², Дмитриев А. И.², Кичигина Г. А.²,
Куц П. П.², Кирюхин Д. П.², Голосов Е. В.²*

¹Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

e-mail: *yana-dorina@mail.ru

Создание функциональных покрытий с высоко- и супергидрофобными свойствами очень важно для практического применения, поскольку позволяет получать материалы с антикоррозионными и антиобледенительными свойствами. Одним из перспективных гидрофобизаторов, позволяющим создавать защитные покрытия на различных материалах, являются радиационно-синтезированные теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) [1]. В настоящей работе исследовались топография поверхности и свойства смачиваемости алюминиевого сплава 1580 после его химической модификации теломерами тетрафторэтилена.

Теломеры ТФЭ синтезировали на радиационной установке ГАМАТОК-100 путем облучения исходных реагентов (ацетона и ТФЭ) гамма-излучением ⁶⁰Со. Полученные теломеры в виде вязкого коллоидного раствора наносились на поверхность предварительно-подготовленных металлических образцов (алюминиевый сплав 1580). Образцы Al обладали гладкой поверхностью, параметр средней шероховатости R_a не превышал 0.6 мкм. После нанесения на поверхность теломеров ТФЭ методом окунания образцы подвергались термической обработке (T=150°C, t=20 минут).

Топографию поверхности полученных покрытий исследовали методом лазерной конфокальной микроскопии с использованием микроскопа Optelics Hybrid (Lasertec). Краевой угол смачивания определяли по методу сидячей капли на установке OCA20 (DataPhysics Instruments). В качестве тестовой жидкости использовали дистиллированную воду.

Показано, что гидрофобизация поверхности образцов сплава 1580 теломерами ТФЭ приводит к увеличению контактного угла смачивания с 55° до 125°. После механического удаления (на отрыв) верхнего слоя нанесенного покрытия угол смачивания возрастает до ~160°. Несмотря на достижения величины угла смачивания, характерного для супергидрофобного состояния, капли воды закрепляются на модифицированной поверхности и углы их скатывания превышают 20°. Работы в данном направлении будут продолжены.



Рис.1. Краевые углы смачивания на исходной поверхности сплава 1580 (а), после нанесения покрытия теломеров ТФЭ (б), после механического удаления верхнего слоя покрытия (в)

¹Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, П.П. Куц, Кабачков Е. Н., Баскаков С. А., Шульга Ю. М. Российский химический журнал. 2021, LXV (3), 42-50.

Синтез и исследование свойств лестничных полифенилсилсесквиоксанов, полученных в среде аммиака

Т.О. Ершова^{1,2,*}, А.А. Анисимов^{1,2}, М.Н. Темников^{1,2}, О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,3}

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Тульский государственный педагогический университет

³Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: ershovatatyana_2995@mail.ru

Лестничные полифенилсилсесквиоксаны (л-ПФСС) – важный класс кремнийорганических полимеров, обладающих рядом ценных физико-химических свойств. Однако синтез данных соединений с высокой молекулярной массой требует проведения реакции в жестких условиях с использованием различных органических растворителей и катализаторов, поэтому поиск новых методов получения таких полимеров является актуальной задачей.

Нашей группой был впервые разработан и оптимизирован универсальный метод синтеза л-ПФСС с регулируемыми молекулярно-массовыми параметрами путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака (Рис.1). В результате нами были получены растворимые высокомолекулярные л-ПФСС, способные образовывать прозрачные, прочные пленки. Главным отличием л-ПФСС, полученных в среде аммиака от л-ПФСС, полученных иными методами, является их меньшая хрупкость, что в сочетании с хорошими механическими ($E = 1700$ МПа, $\sigma_p = 44$ МПа, $\epsilon_p = 2$ %) и термическими характеристиками ($T_d^{5\%}$ более 500°C на воздухе и в аргоне) делает их перспективными объектами для использования в материаловедении¹.

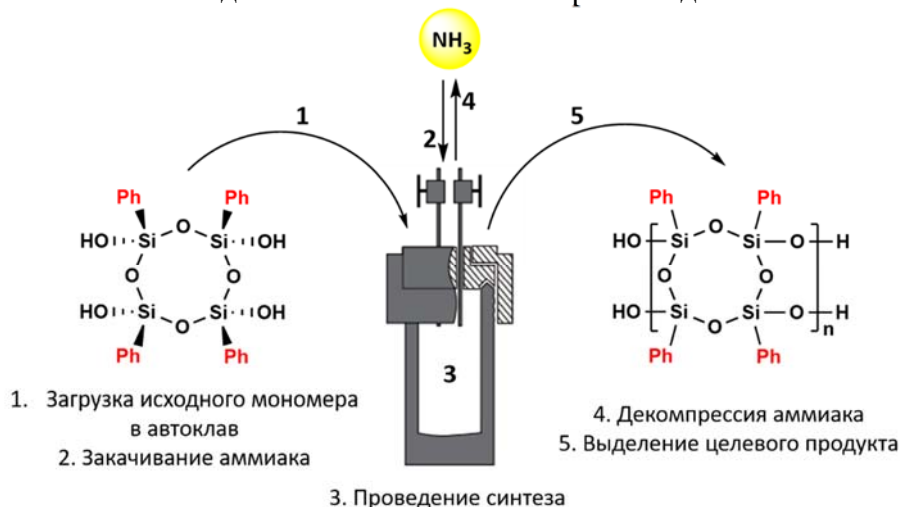


Рис.1. Общая схема синтеза л-ПФСС в среде аммиака.

Также нами было проведено исследование мембранных свойств синтезированных полимеров, которое показало их перспективность для газоразделения смесей, содержащих CO_2 и N_2 и первапорации ароматических и алифатических углеводородов. Была показана возможность формования полволоконных мембран². Еще одним важным результатом работы была разработка методов количественного рецикла аммиака и переработки л-ПФСС до исходного мономера (выход 75 %), что делает разработанный нами метод полностью соответствующим принципам «зеленой» химии.

¹ Ershova T.O., Anisimov A.A. et al. *Polymers*, 2021, **13**(24), 4452.

² Anokhina T.S., Ershova T.O. et al. *Polymers*, 2023, **15**(15), 3277–3277.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект №23-79-10256).

Анионная полимеризация гексаметилциклотрисилоксана в среде аммиака, инициируемая спиртами различного строения

Ефимов К.В.^{1}, Анисимов А.А.¹, Ершова Т.О.¹, Щеголихина О.И.¹, Музафаров А.М.^{1,2}*

¹Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук,
г. Москва

²Институт синтетических полимерных материалов Российской Академии наук,
г. Москва

*e-mail: efimov.kv@phystech.edu

Полиорганосилоксаны – обширный класс полимеров с неорганическими основными цепями макромолекул. Они обладают широким спектром применений – их используют в лакокрасочной, пищевой и косметической промышленности, в электронике и областях специального назначения.

Основным методом получения узкодисперсных полидиметилсилоксанов (ПДМС) является анионная полимеризация гексаметилциклотрисилоксана D₃, инициируемая литийорганическими соединениями¹. Однако применение данного метода ограничено вследствие высокой чувствительности соединений лития к воздуху и влаге.

В лаборатории кремнийорганических соединений при ИНЭОС РАН был разработан метод полимеризации D₃ в среде аммиака, инициируемой водой². Все реагенты, участвующие в реакции полимеризации, хорошо растворимы в жидком аммиаке, катализирующем процесс. Кроме того, в таких условиях отсутствует необходимость в выделении полимера: после осуществления декомпрессии весь аммиак удаляется из реакционной среды. Полученные таким методом ПДМС-(ОН)₂ имеют узкое молекулярно-массовое распределение. Данный метод позволяет решить проблемы наших предшественников: он предполагает отсутствие необходимости в использовании – то есть, в очистке и регенерации, – органических растворителей.

В данной работе показана возможность получения гетеро-телехелевых ПДМС методом анионной полимеризации D₃ в среде аммиака, инициируемой спиртами различного строения. В работе также приведены результаты анализа продуктов полимеризации методами ГПХ и ЯМР-спектроскопии, проведенного с целью подтверждения структуры полимера и установления его молекулярно-массовых характеристик.

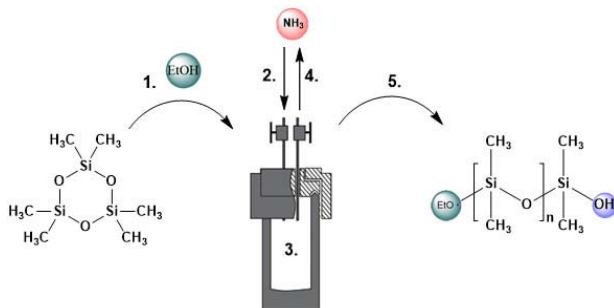


Рис. 1 Схема проведения реакции полимеризации D₃^{Me2} в среде аммиака
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-10153).

¹ Zundel, T.; Yu, J. M.; De France, C. Trimethylsilylmethylolithium: A Novel Initiator for the Anionic Polymerization of Cyclosiloxanes and Vinyl Monomers. *Macromol. Symp.* 1994, **88**, 177–189.

² Minyaylo, E., Temnikov, M., Anisimov, A., Peregudov, A., Shchegolikhina, O., & Muzafarov, A. Low Dispersity Telechelic Polydimethylsiloxanes Synthesized in Ammonia Medium. *ACS Applied Polymer Materials* 2022, **4**(8), 5696–5707.

Редокс-активные микро- и наногели на основе поли-N-изопропилакриламида: синтез, свойства и перспективы применения

Е.С. Жванская^{1}, А.Д. Николенко², Е.Ю. Кожунова^{1,3}*

¹Московский Государственный Университет, Физический факультет

²Московский Государственный Университет, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

³Московский Государственный Университет, Химический факультет

*e-mail: zhvanskaia.es20@physics.msu.ru

Полимерным гелям свойственна восприимчивость и способность набухать в растворителе. Большой практический интерес представляют микро- и наногели – полимерные трёхмерные сетки субмикронного размера, сочетающие в себе свойства макромолекул, коллоидов и поверхностно-активных веществ¹. Мы исследуем возможность их применения в проточных аккумуляторах, преимуществами которых служат быстрое переключение между режимами разрядки и зарядки, независимость мощности и ёмкости, масштабируемость и большой срок службы по сравнению с существующими аккумуляторами². Достоинствами проточных аккумуляторов на основе водного коллоида микро- и наногелей являются экологичность, дешевизна, возможности для «настройки», низкая вязкость электролита, безопасность. В данной работе рассматриваются микро- и наногели-окислители, которые могут играть роль катодита.

В качестве редокс-активного компонента взят стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) в двух модификациях в зависимости от химического состава микрогеля. Синтезированы микрогели на основе взаимопроникающих сеток (ВПС) термочувствительного поли-N-изопропилакриламида (ПНИПА) и pH-чувствительной полиакриловой кислоты, к которой при последующей модификации присоединён 4-амино-ТЕМПО. Также синтезированы наногели путём сополимеризации НИПА и N-(3-аминопропил)метакриламида гидрохлорида (АПМА), к которому пришит 4-(3-карбоксипропанамидо)-ТЕМПО («янтарный» ТЕМПО).

Гидродинамические радиусы образцов определялись методом динамического светорассеяния. С одной стороны, наногели с АПМА меньше, чем ВПС-микрогели с полиакриловой кислотой, что уменьшает вязкость коллоидной системы и облегчает прокачку электролита. С другой стороны, ВПС-микрогель несёт большее число ТЕМПО-групп в силу способа синтеза, то есть имеет большую редокс-активность, чем сополимерный наногель. Так, у обоих образцов есть свои преимущества в контексте проточных аккумуляторов.

Исследовано поведение наногелей при различных концентрациях солей, которые используются как фоновый электролит, и выявлено максимально возможное эффективное значение, при котором наногели не агрегируют, сохраняя стабильность коллоида.

Проведены измерения в трёхэлектродной ячейке, которые показывают способность обратимо окисляться. Электрохимическая активность образцов подтверждает успешность пришивки ТЕМПО-групп и делает возможным использование микро- и наногелей таких составов для проточных аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-13-00115).

¹ Plamper F.A., Richtering W. *Acc Chem Res.* 2017, **50**(2), 131-140.

² Winsberg J., Hagemann T., Janoschka T., Hager M.D., Schubert U.S. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2017, **56**(3), 686-711.

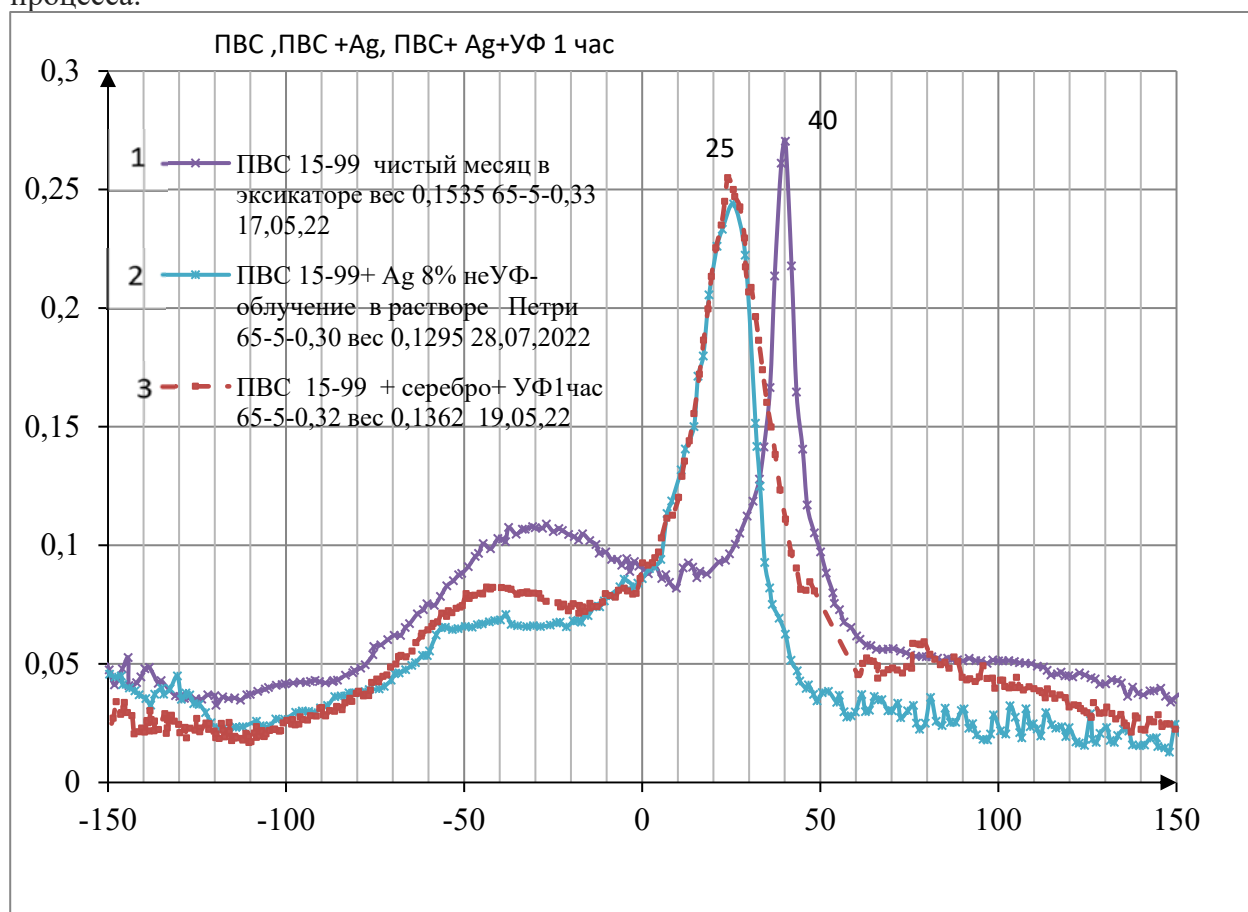
Релаксационные явления в нанокompозитной системе «пвс-аg».

Ломовской В.А.¹, Жуков В.А.¹, Ломовская Н.Ю.¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН

*e-mail: v89160177896@yandex.ru

Рассматриваются релаксационные явления в системе «поливиниловый спирт-серебро» в температурном интервале от -150°C до $+150^{\circ}\text{C}$ обнаруживаемые на спектрах внутреннего трения и температурных зависимостях частоты свободного затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в образце исследуемой системы. На базе модели о строении исследуемой системы, состоящей из совокупности нескольких различных по атомно-молекулярному строению структурно-кинетических подсистем, описываются локальные, по температурному расположению на спектре внутреннего трения, пики диссипативных потерь, проявляемые за счет локальной подвижности элементов той или иной структурно-кинетической подсистемы. Установлено, что на спектрах внутреннего трения (независимо от соотношения компонентов в исследуемой системе) наблюдается два пика диссипативных потерь различной интенсивности в различных температурных интервалах. На базе обобщенной феноменологической модели Максвелла проведены расчеты физико-механических и физико-химических характеристик каждого из диссипативного процесса. Рассмотрено влияние разных доз УФ облучения на полученные релаксационные характеристики каждого диссипативного процесса.



Релаксационные спектры для чистого ПВС, ПВС+Ag и ПВС+Ag+УФ 1 час.

Влияние технологии приготовления саженарполненных полиэтилен-полипропиленовых композитов на их электрическое сопротивление

Зверев А.Е.^{1}, Марков А.В.¹, Калугина Е.В.², Тарасова К.С.¹*

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

²ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»

*e-mail: azmonst@gmail.com

Электропроводящие полимерные композиционные материалы (ЭПКМ) находят широкое применение в качестве саморегулирующихся нагревательных элементов. В основе их работы лежат явления положительного и отрицательного температурного коэффициента (ПТК и ОТК соответственно). В свою очередь это проявляется в виде повышения или понижения электрического сопротивления материала при приближении к температуре плавления полимерной матрицы. ЭПКМ для производства саморегулирующихся нагревателей на основе полиэтилена¹, полипропилена² и их смесей³ достаточно подробно изучены, однако влияние эффектов ПТК и ОТК на электрическую проводимость ЭПКМ под действием изгибающей деформации изучены в меньшей степени.

Таким образом цель данной работы является изучение влияния температуры, деформации и порядка смешения компонентов саженарполненных полиэтилен-полипропиленовых композитов на электрическое сопротивление материала.

В качестве объектов исследования выбрали ПКМ на основе полиэтилена низкой плотности 10813-020 (ПЭНП), полипропилена 1120-16 (ПП) и электропроводящего нанонаполнителя - технического углерода (ТУ) марки УМ-76 (с размером первичных частиц и их агрегатов 25-70 нм)⁴. Рецепт 1 состоит из ПП, наполненного ТУ. В рецепте 2 ТУ вводили в ПП, а затем смешивали с ПЭ. В рецепте 3 ТУ вводили в смесь ПП и ПЭ. В рецепте 4 ТУ вводили в ПЭ, а затем смешивали с ПП. Рецепт 5 состоит из ПЭ, наполненного ТУ. Смешение композиций осуществили на вальцах при температуре 160 °С.

В рамках работы были построены зависимости удельного электрического сопротивления от времени релаксации после деформирования при различных температурах для всех описанных рецептов. Кроме того, использование уравнения Аррениуса позволило рассчитать величины энергии активации релаксации электрического сопротивления рассмотренных композиций. Эти величины оказались близки по величине к энергиям активации вязкого течения, которое обусловлено сегментальной подвижностью полимера. Это делает процесс электрической релаксации сходным с механической релаксацией.

Анализ результатов позволяет установить, что эффект ПТК проявляется в большей степени при использовании смеси полиолефинов с различной температурой плавления. Введение ПЭ в смесь ПП с ТУ, аналогично введению ПП в смесь ПЭ с ТУ и введению ТУ в смесь ПЭ и ПП, приводит к появлению эффекта ПТК уже при температуре плавления полиэтилена 110 °С. Кроме того, была установлена связь времени релаксации электрического сопротивления и температуры, что позволило рассчитать величину энергии активации релаксации электрического сопротивления.

¹ Markov V. A., Saki T. A., Markov A. V. *Journal of Polymer Research*. 2016, **23**, 1-5.

² Марков А. В., Тарасова К. С., Марков В. А. *Тонкие химические технологии*. 2021, **16**(4), 345.

³ Марков В. А. и др. *Пластические массы*. 2015, (1-2), 13-17.

⁴ Марков А. В., Марков В. А., Чижов А. С. *Пластические массы*. 2021, (5-6), 18-23.

Различие в воздействии разрядов постоянного и переменного тока на поверхность плёнок поливинилтриметилсилана

А.В. Зиновьев^{1}, М.С. Пискарев¹, А. Б. Гильман¹, А.А. Кузнецов¹*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: zinovyevev@ispm.ru;

В более ранних работах¹ проводились исследования воздействия разряда постоянного тока пониженного давления на поверхностные и газоразделительные свойства поливинилтриметилсилана (ПВТМС) (формула рис.1), в результате чего выяснилось, что существенно возрастает коэффициент идеальной селективности по паре газов по паре O₂/N₂ от α=3.8 до α=10.0. Но по причине того, что разряд постоянного тока в промышленности практически не используется, было принято решение провести исследования по воздействию на плёнки ПВТМС переменного тока, в случае данной работы – разряда 40 кГц, и оценить различия с ранее проведёнными исследованиями. Были выбраны несколько режимов обработки (давление 80 и 110 Па, мощности 130 Вт и времени обработки 15-60 сек.). По зависимости изменения краевого угла смачивания по воде в обоих разрядах примерно одинаковая максимальная гидрофилизация, но в разряде постоянного тока она достигается при меньшем времени. Что касается ухудшения приобретённого эффекта при старении, плёнки, обработанные в разряде постоянного тока, различаются в зависимости от положения: на аноде лучше сохраняется эффект модификации, а на катоде угол смачивания при выходе на плато такой же, как и при переменном токе. Полученные данные коррелируют с изменением химической структуры, исследуемым методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). По полученным спектрам РФЭС видно, что воздействие в разряде 40 кГц по химическому составу схоже с постоянным током, но происходит менее интенсивно. Исследования морфологии поверхности методом атомо-силовой микроскопии (АСМ) показали, что среднеквадратичная шероховатость (Rq) поверхности после обработки в разряде 40 кГц возрастает в 10 раз уже после 15-ти секунд обработки и далее продолжает расти, в то время как в разряде постоянного тока возрастание максимум в 5 раз. Касаясь газоразделительных свойств, то по паре кислород/азот коэффициент идеальной селективности составил 5,2, что, по-видимому, объясняется большим вкладом процесса травления в результате воздействия плазмы разряда 40 кГц на поверхность полимера при меньшем химическом модифицировании, нежели при обработки в плазме постоянного тока.

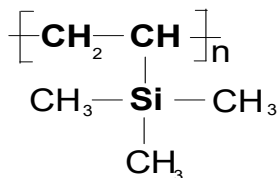


Рис.1 Формула мономерного звена ПВТМС

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ номер темы FFSM-2021-0006 (модифицирование в плазме) и гранта. РФФИ (№20-08-00655).

¹ Syrtsova D., Piskarev M., Zinoviev A., Kuznetsov A., Skryleva E., Gilman A., Teplyakov V. *Journal of Applied Polymer Science*. 2023, **139**, e52821

Полимеризация гексаметилциклотрисилоксана, инициируемая фенилсиланолами

Зубова В. Ю.^{1,2}, Миняйло Е. О.^{1,3}, Темников М. Н.^{1,3}, Щеголихина О. И.¹, Анисимов А. А.^{1,2,3}, Музафаров А. М.^{1,4}.*

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

²Московский физико-технический институт, Физтех-школа Электроники, Фотоники и Молекулярной Физики

³Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого

⁴Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук

*e-mail: valera.zubova.2002@mail.ru

Особое место в обширном и широко используемом классе полиорганосилоксанов занимают полидиметилсилоксаны (ПДМС). Это обусловлено тем, что данные полимеры обладают уникальным комплексом физико-химических свойств.

ПДМС могут быть функционализированы различными группами, что позволяет создавать материалы с определенными свойствами. В силу уникальности химии силиконов, представляется интересным получение новых соединений на их основе, в том числе и звездообразных полимеров.

Основным методом получения узкодисперсных ПДМС является анионная полимеризация с раскрытием цикла гексаметилциклотрисилоксана ($D_3^{Me_2}$), инициируемая *n*-бутиллитием. Однако данный процесс обладает рядом определённых недостатков:

- тщательный контроль чистоты используемых мономеров и растворителей;
- необходимость проведения реакции в инертной атмосфере;
- необходимость проведения чистки полимеров;
- наличие деполимеризации при полной конверсии мономера.

Ранее в ИНЭОС РАН был разработан новый экологичный способ получения узкодисперсных полидиметилсилоксанов¹. Было показано, что использование аммиака в качестве реакционной среды позволяет получать полимеры без дополнительных стадий очистки и выделения при практически полной конверсии циклического мономера.

В данной работе получены монофункциональные, телехеловые и трифункциональные полидиметилсилоксаны в среде аммиака полимеризацией с раскрытием цикла $D_3^{Me_2}$ с использованием трифенилсиланола, дифенилсиландиола и фенилсилантриола в качестве инициаторов. Все полученные ПДМС являются узкодисперсными. Структура и чистота полученных соединений были подтверждены комплексом методов физико-химического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-20225).

¹ Minyaylo E., Temnikov M., Anisimov A., Peregudov A., Shchegolikina O., Muzafarov A. *Applied Polymer Material*, 4 (8), 5696 (2022).

Исследование биораспределения наносомальной формы оксалиплатина на основе наночастиц PEG-b-PLA

А.Д. Иваненко¹, Ю.А. Пучкова², Н.Г. Седуш², С.Н. Чвалун²

¹Московский физико-технический институт, ИНБИКСТ

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

*e-mail: antoninaiv2001@mail.ru

Получение полимерных наночастиц для доставки лекарственного средства (ЛС) к целевому органу уже долгое время является актуальным предметом исследований. Инкапсулирование ЛС в частицу-носитель позволяет использовать меньшие концентрации ЛС, повысить терапевтическую эффективность и защитить здоровые ткани от токсического влияния ЛС¹. Одним из часто используемых химиотерапевтических препаратов для лечения различных видов рака является оксалиплатин, но ряд побочных эффектов при его использовании в свободной форме обуславливает создание оптимального носителя². Большой интерес для разработки частиц-носителей ЛС представляют биоразлагаемые и биосовместимые сополимеры лактида и этиленгликоля (mPEG-PLA), самоорганизующиеся в водной среде в стабильные наночастицы со структурой «ядро-корона»¹. Наряду с биосовместимостью, преимуществом таких частиц является возможность регулировать физические характеристики на стадии получения.

Целью работы является сравнение биораспределения свободной и наносомальной форм оксалиплатина на основе полиэтиленгликоль-блок-поли(D,L-лактида) (mPEG₁₁₃-P(D,L)LA_n). Двойные блок-сополимеры mPEG₁₁₃-P(D,L)LA_n с различной степенью полимеризации PLA-блока были синтезированы растворной полимеризацией с раскрытием цикла лактида в присутствии органического катализатора. Частицы на основе mPEG₁₁₃-P(D,L)LA_n с инкапсулированным оксалиплатином получали методом наноосаждения. Содержание оксалиплатина в наночастицах, определённое методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, составило для всех образцов порядка 4.6 масс. %, эффективность загрузки 91 %. По данным динамического светорассеяния полученные частицы характеризовались средним гидродинамическим диаметром 20-25 нм. Изображения просвечивающей электронной микроскопии наночастиц демонстрируют сферическую форму, узкое распределение по размерам и одинаковую морфологию. Исследования *in vitro* продемонстрировали биосовместимость ненагруженных частиц и сохранение высокой антипролиферативной активности оксалиплатина в составе наносомальной формы. Для изучения биораспределения свободной и наносомальной форм оксалиплатина было проведено исследование на мышах-самцах линии Balb/c с привитой опухолью мышинной карциномы кишечника СТ-26. Загрузка препарата в наночастицы приводит к минимальному накоплению оксалиплатина в мозге 0.07 масс. % (содержание свободной формы составляет 1.3 масс.%), существенному уменьшению накопления оксалиплатина в селезенке, легких и почках, а также обеспечивает относительно селективное накопление в опухоли ~ 4.7 масс.%. Полученные результаты демонстрируют улучшенные характеристики наносомальной формы оксалиплатина на основе mPEG₁₁₃-P(D,L)LA₁₄ по сравнению со свободным препаратом.

¹Suk J.S. [et al.] *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, **99**, 28 - 51.

²Fahmy S.A. [et al.] *Pharmaceutics*. 2022, **14**(2), 407.

Получение гибридного антисептического материала на основе октенидина дигидрохлорида и золь-гель матрицы

Д.В. Извольская^{1}, Е.А. Ланцова¹*

¹ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», Лаборатория биологически активных соединений и биокмполитов

*e-mail: hiinokii@yandex.ru

Дезинфицирующие средства на основе четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) часто используются в медицинских учреждениях. Однако, современные методики их использования не могут обеспечить полное уничтожение микроорганизмов вследствие образования последними устойчивых к внешним стрессам микробных сообществ – биопленок^{1,2}. Также, неограниченное высвобождение антисептиков может привести к загрязнению окружающей среды данными соединениями, что также способствует развитию резистентности микроорганизмов к антибактериальным агентам³.

Решением этих проблем может стать разработка антибактериального покрытия, которое предотвратит образование биопленок на рабочих поверхностях и сделает возможным контролируемое высвобождение дезинфицирующих средств в окружающую среду.

Целью данной работы являлось получение гибридного кремнийсодержащего материала с потенциальными антибактериальными свойствами. Основой материала послужила синтезированная органосиликатная золь-гель матрица на основе метилтриэтоксисилана (МТЭС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС). В качестве структурообразующих агентов были использованы клетки дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559 и бактерий *Paracoccus yeei* ВКМ В-3302, а в качестве антибактериального агента – октенидина дигидрохлорид, который был загружен в полученную матрицу путем сорбции.

Было проведено определение степени сорбции и десорбции ОКТ из полученной органосиликатной матрицы с использованием метода УФ-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме «Синтез таргетных биологически активных ионных соединений и новых биокмполитных материалов» (FEWG-2021-0011).

¹ Li, Y., Li, X., Hao, Y., Liu, Y., Dong, Z., Li, K.. *International Journal of Biological Sciences*. 2022, **17**(7), 1769.

² Jia, Y., Lu, H., Zhu, L. *Science of The Total Environment*. 2022, **832**, 155090

³ Hora, P. I., Pati, S. G., McNamara, P. J., Arnold, W. A. *Environmental Science & Technology Letters*. 2020 **7**(9), 622-631

Получение стеклообразных материалов, легированных ионами металлов

Ильина Т.М.^{1,2}, Ким Э.Е.¹, Щеголихина О.И.¹, Коновеич Ю.Н.¹, Музафаров А.М.^{1,3}*

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

²Московский физико-технический институт

³Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: Tatiana.ilina.work@mail.ru

Золь-гель метод — технология получения материалов с определенными физико-химическими свойствами, включающая получение золя из жидких прекурсоров¹. Самым распространенным и коммерчески доступным из них является тетраэтоксисилан (ТЭС)^{2,3}. В результате гидролиза и поликонденсации ТЭС образуются силикагели, которые могут быть термически обработаны с возможностью получения силикатных материалов. Введение солей различных металлов на этапе гидролитической поликонденсации позволяет получать соединения, легированные ионами металлов⁴.

Цель данной работы – разработка метода получения гелей, содержащих в своем составе ионы переходных и редкоземельных металлов и последующей их термообработки для получения плотных твердых материалов с яркой равномерной окраской. Достоинствами данного метода являются проведение реакций при комнатной температуре и возможность задать точное соотношение атомов кремния к атомам металла. Сушка и термическая обработка гелей проводилась несколькими методами: сушка на воздухе, спекание в таблетках, термическая обработка в печи при нагревании до 1200 °С для получения разнообразных продуктов. Полученные материалы могут быть использованы в качестве источников лазерного излучения.

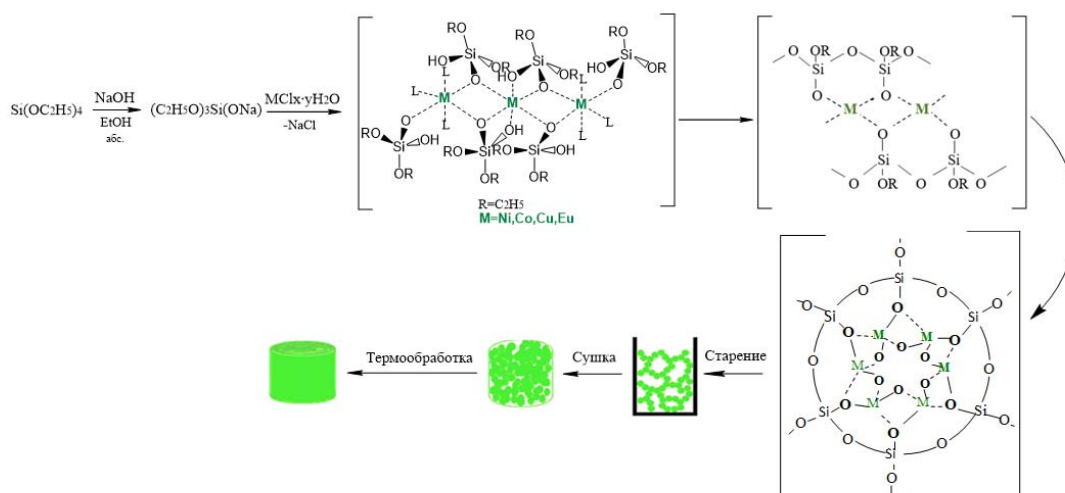


Рис. 1. Схема получения материалов, легированных ионами металлов

¹ Almeida R.M., Gonçalves M.C. *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*. 2021, **2**, 969-979.

² Евстропьев С.К., Никоноров Н.В. *Жидкостные методы получения оптических наноматериалов*. 2018, **1**, 12-18.

³ Winkler R. *Developement of an "all-in-one" approach for the synthesis of silica-based hybrid materials*. 2019, **1**, 6-13.

⁴ Camprostrini R., Carturan G., etc. *J. Mater. Res.* 1992, **7**(3), 745-753.

Синтез неизоцианатных полисилоксануретанов на основе циклокарбонатов различного строения и γ -аминопропилтриэтоксисилана

А.Ю. Казанцева^{1}, Е.С. Транкина¹, Д.А. Ханин¹, Е.С. Афанасьев¹, С.Е. Любимов¹,
А.М. Музафаров^{1,2}*

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: kazantseva2132000@yandex.ru

Полисилоксануретаны (ПСУ) - сополимеры, в структуре которых присутствуют силоксановые и органические блоки, содержащие полярные уретановые группировки. Силоксановые фрагменты в полисилоксануретанах придают материалам и изделиям на их основе такие уникальные характеристика, как высокая абразивная устойчивость, высокая устойчивость к повторяющимся динамическим нагрузкам и т.д. В настоящее время практически все полиуретаны производятся на основе диизоцианатов и олигодиолов различного строения. Данный метод не отвечает современным экологическим требованиям, ввиду высокой токсичности как изоцианатов, так и фосгена, который используется в их производстве. В связи с этим, весьма актуальными являются исследования по разработке альтернативных путей синтеза данных полимеров. Наиболее перспективным методом синтеза неизоцианатных полиуретанов (НИПУ) является реакция аминолита циклокарбонатов (Схема 1)[1].

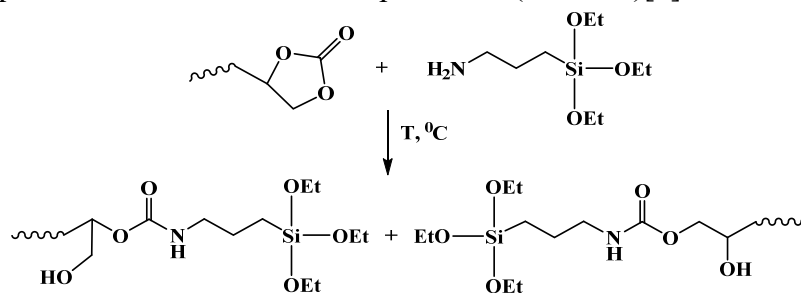


Схема 1. Аминолиз циклокарбоната.

В представленном исследовании, изучен аминолит циклокарбонатов различного строения и функциональности (линейного дициклокарбоната, разветвленного трициклокарбоната, ароматического дициклокарбоната) γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9). Процесс проводился без использования растворителей. Конверсия циклокарбонатов определялась с помощью ИК-спектроскопии. В результате проведенных кинетических исследований было показано, что на скорость реакции аминолита положительно влияет ряд факторов - температура, катализатор, а также избыток амина.

На основе полученных неизоцианатных преполимеров, содержащих реакционноспособные алкоксигруппы при атоме кремния, были получены сшитые пленочные образцы полисилоксануретанов и изучены их физико-механические и термические характеристики.

¹ Haniffa Mhd. Abd. Cader Mhd., Munawar K., Ching Y.Ch., Illias H. A.. Chem Asian J., 2021, **16**, 1281-1297.

Создание новых элементарноорганических биоразлагаемых композиционных материалов

Е.А. Карпова^{1*}, Г.А. Заргарагоян¹, М.А. Солдатов¹, А.М. Иванов¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева

*e-mail: EkaterinaAKarpova@yandex.ru

В настоящее время химия и технология полимерных материалов являются бурно развивающимися областями материаловедения. Высокомолекулярные соединения затрагивают практически все области современной жизни человека, начиная с применений волокон, пленок и эластомеров в быту, и заканчивая использованием конструкционных материалов в промышленности. Некоторое время назад полимеры, склонные к гидролитической деструкции, не вызывали повышенного интереса научного сообщества, однако с развитием тканевой инженерии, систем доставки лекарственных средств и вакцин, их ценность была пересмотрена¹. Одной из наиболее перспективных областей в этой сфере является создание новых биосовместимых макромолекулярных соединений на стыке органической и неорганической химии. Такие полимеры обладают рядом труднодостижимых характеристик, недоступных для классических органических полимерных материалов.

Кремнийсодержащие материалы – одни из самых распространенных и хорошо изученных элементарноорганических полимеров в области практической медицины^{1–3}. В частности, материалы на их основе отличаются биосовместимостью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред, термической стабильностью, невысокой стоимостью и т.д. Основным ограничением применений силиконов в области доставки лекарственных средств является их низкая биоразлагаемость. Одним из способов решения этого вопроса является создание сшитых пористых фосфазен-силиконовых материалов. Они способны выступать в качестве наполнителя фосфазеновой матрицы, придавать ей особые физико-механические свойства и одновременно высвобождать адсорбированное поверхностью лекарственное средство.

Линейные органозамещенные фосфазены представляют собой перспективный класс биоразлагаемых полимеров. Их рассматривают в качестве альтернативных материалов при создании имплантатов^{4,5} и средств доставки⁶. Они проявляют склонность к гидролитическому распаду, при этом продуктом гидролиза фосфазенов является смесь малотоксичных для организма человека продуктов^{6,7}. Композиционные материалы на основе линейного фосфазена и фосфазен-силиката могут выступать в качестве прочных раневых двойного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-00867)

1 A. K. Andrianov, Ed. , *Polyphosphazenes for Biomedical Applications*, Wiley, Hoboken, N.J, **2009**.

2 J. Andersson, J. Rosenholm, S. Areva, M. Lindén, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4160–4167.

3 W. T. Liu, Y. Yang, P. H. Shen, X. J. Gao, S. Q. He, H. Liu, C. S. Zhu, *Express Polym. Lett.* **2015**, 9, 1068–1075.

4 J. Curtis, S. D. Steichen, in *Biomaterials Science*, Elsevier, **2020**, pp. 109–123.

5 M. S. Peach, S. G. Kumbar, R. James, U. S. Toti, D. Balasubramaniam, M. Deng, B. Ulery, A. D. Mazzocca, M. B. McCarthy, N. L. Morozowich, H. R. Allcock, C. T. Laurencin, *J. Biomed. Nanotechnol.* **2012**, 8, 107–124.

6 M. Deng, L. S. Nair, S. P. Nukavarapu, T. Jiang, W. A. Kanner, X. Li, S. G. Kumbar, A. L. Weikel, N. R. Krogman, H. R. Allcock, C. T. Laurencin, *Biomaterials* **2010**, 31, 4898–4908.

7 A. I. Chernysheva, E. A. Karpova, D. A. Terentyeva, N. S. Tsivkovsky, Y. M. Selivantev, O. A. Raitman, M. V. Gorlov, M. A. Soldatov, *Reactive and Functional Polymers* **2023**, 182, 105491.

Новые люминесцентные композиты на основе поли(силоксан-уретановых) матриц и органометаллосилоксанов различного строения

Э.Е. Ким^{1*}, А.С. Белова¹, Ю.Н. Кононевич¹, Д.А. Ханин¹, Г.Г. Никифорова¹, У.С. Андропова², Л.В. Филимонова¹, О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: ela-kim@mail.ru

Поли(силоксан-уретаны) представляют собой интересный класс кремнийорганических сополимеров, сочетающих в себе ценные свойства силиконов и полиуретанов. Введение полисилоксанов в качестве мягких сегментов в полиуретановый сополимер обеспечивает новые ценные характеристики, такие как высокая гидрофобность, газопроницаемость и биосовместимость, характерные для силиконов, и высокую механическую стабильность, характерную для полиуретанов. Улучшенные механические свойства и термическая стабильность, высокая оптическая прозрачность и хорошая совместимость с наполнителями делают поли(силоксан-уретаны) идеальными матрицами для получения полимерных композитов, в том числе, обладающих люминесцентными свойствами^{1,2}.

Одним из наиболее распространенных синтетических подходов для получения люминесцентных материалов является допирование полимерных матриц ионами редкоземельных элементов, обладающих эмиссией в различных областях спектра. Современным направлением, разработанным нашей группой, является использование в качестве источников ионов лантаноидов органометаллосилоксанов, которые, по сравнению с неорганическими солями или комплексами проявляют такие свойства как растворимость в органических растворителях, совместимость с кремнийорганическими матрицами, функциональность, а также могут служить армирующими наполнителями³.

В данной работе нами получены новые люминесцентные композиционные материалы на основе поли(силоксан-уретановой) матрицы, а также фенилвропийсилоксанов функционального и полимерного типа, исследованы их механические, термические и оптические свойства. Было проанализировано влияние металлосилоксанов на свойства итоговых композитов. Для увеличения интенсивности люминесценции был использован кремнийорганический лиганд, его влияние на характеристики материалов также было проанализировано.

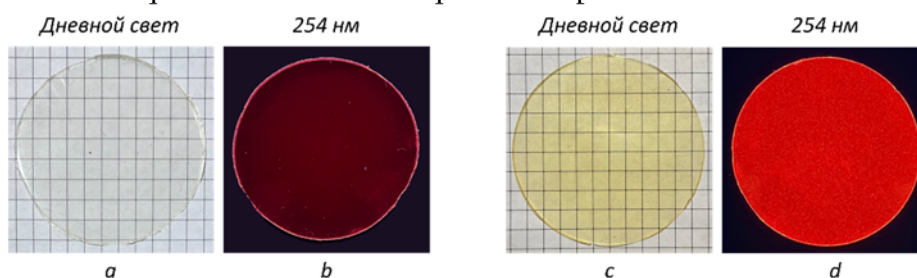


Рис. 1. Фотографии композитов, не содержащих (а, b) и содержащих лиганд (с, d) при дневном свете и при возбуждении светом с $\lambda=254$ нм

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №19-29-13014 МК)

¹Yuan, Y., Li, M. et al. *Macromol. Mater. Eng.* 2019, **304**, 1–6

²Ma, X.; Zhou, D. et al. *Macromol. Chem. Phys.* 2021, **222**, 1–9

³Pol'shchikova, N. V.; Sergienko, N. V. et al. *React. Funct. Polym.* 2023, **186**, 1–1

Синтез и свойства гибридного дендримера на основе «жесткого» финилированного ядра и «мягкой» силоксановой оболочки

Клокова К.С.¹, Гончарова И.К.², Арзуманян А.В.², Краснова И.Ю.², Чамкина Е.С.², Ханин Д.А.², Бакиров А.В.³, Миленин С.А.^{1,4}, Серенко О.А.², Шифрина Е.Б.², Музафаров А.М.^{1,2}

¹ Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

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

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт».

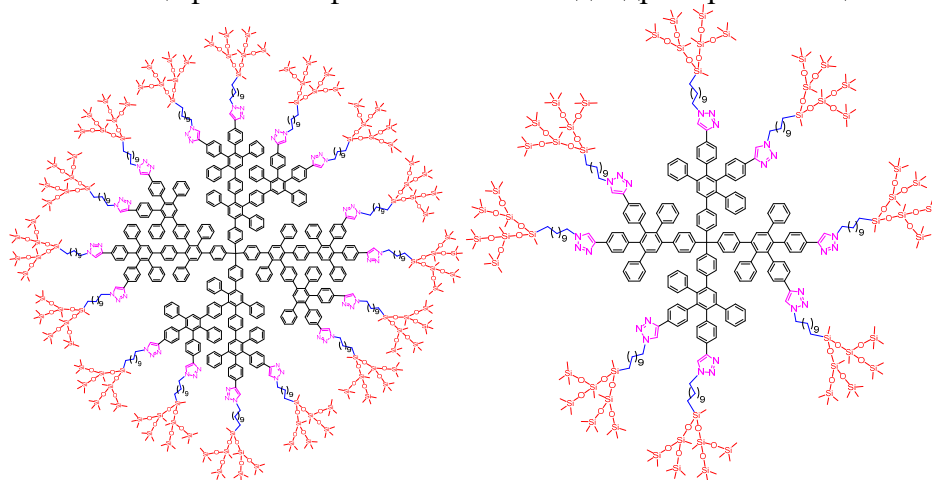
⁴ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого.

*e-mail: ksenyklc@gmail.com

Пространственное расположение, жесткость, гидрофобность и размер строительных сегментов являются важнейшими параметрами, которые определяют свойства конечных материалов на основе гибридных дендримеров, включая самосборку, принципы морфологического контроля и физические свойства. [1]

Склонность к упорядочению в типе гибридной системы – «жесткая» сердцевина и «мягкая» оболочка уменьшается с увеличением размера периферии, в то время как для карбосилановых гомодендримеров она увеличивается. [2]

Для дальнейшего исследования влияния размера гибкой оболочки гибридных дендримеров с жестким ядром на их молекулярную организацию в настоящей работе были получены и охарактеризованы различными методами новые гибридные структуры: фениленовые дендримеры первой генерации с би-слоистой гибкой (мягкой) оболочкой. Внутренний слой оболочки – это длинные линейные углеводородные фрагменты, внешний – силоксановые дендроны второй генерации. Два слоя оболочки разного состава соединены между собой по механизму азид-алкинового циклоприсоединения. Именно эта структура внешнего слоя гибридного дендримера, которую можно охарактеризовать как «рыхлую», гибкую, позволила впервые, используя метод термомеханического анализа, экспериментально доказать, существование специфической физической сетки дендримерных «зацеплений».



Работа выполнена при поддержке Правительства Тульской области (постановление от 30.12.2021 № 899) в рамках Соглашение №11 от 07 сентября 2022 и РНФ (проект № 22-13-00459)

¹Milenin S. A. [et al.]. Influence of the growing flexible shell on the molecular behavior of hybrid dendrimers // *Macromolecules*. 2020. № 22 (53). С. 9706–9716.

²Bakirov A. V. [et.al.]. Close-packed polybutylcarbosilane dendrimers of higher generations // *Soft Matter*. 2018. № 48 (14). С. 9755–9759.

Создание современных остеопластических материалов из гидроксиапатита, волластонита и хитозана

Короткова А.В.^{1*}, Чиканова Е.С.¹, Солоненко А.П.²

¹Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

²Омский государственный медицинский университет, Омск, Россия

*e-mail: arina04nk@mail.ru

Ежегодно число проводимых костно-пластических операций растет в среднем на 14,4% в России¹, поэтому тканевая инженерия является одним из самых перспективных направлений. Композитные материалы, включающие в себя биологические полимеры и неорганические материалы, могут иметь большое преимущество среди костных трансплантатов². Остеопластические материалы на основе волластонита и гидроксиапатита обладают хорошей деградацией и стимулируют остеогенез и васкуляризацию для ускорения восстановления костей³.

Для синтеза препаратов использованы порошки из смеси гидроксиапатита (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и волластонита (Вт, $\beta\text{-CaSiO}_3$) в разном массовом соотношении (ГА/ВТ 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0), полученные осаждением из водных растворов. В состав композита включен органический полимер – хитозан (молярная масса 200 кДа, степень деацелирования 90%). Для увеличения твердости и уменьшения скорости деградации образцов была добавлена карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ).

В ходе работы готовили раствор хитозана в 0.5%-ой уксусной кислоте (1, 1.5, 2 и 2.5 масс. %), раствор КМЦ (1.5, 2 и 3 масс. %) и смешивали с неорганической составляющей до состояния пасты, которую после этого выкладывали в сферические, полусферические (диаметр 4-5 мм) и цилиндрические формы (высотой 4-5 мм) и высушивали в течение одного часа при температуре 100°C.

В результате подбора условий соотношений компонентов были получены пористые образцы разных составов в виде сфер, полусфер и цилиндров (рис. 1). Для всех составов новых материалов физико-химическими методами (РФА, ИК-Фурье спектроскопия, СЭМ) изучен их фазовый, функционально-групповой состав и морфология.

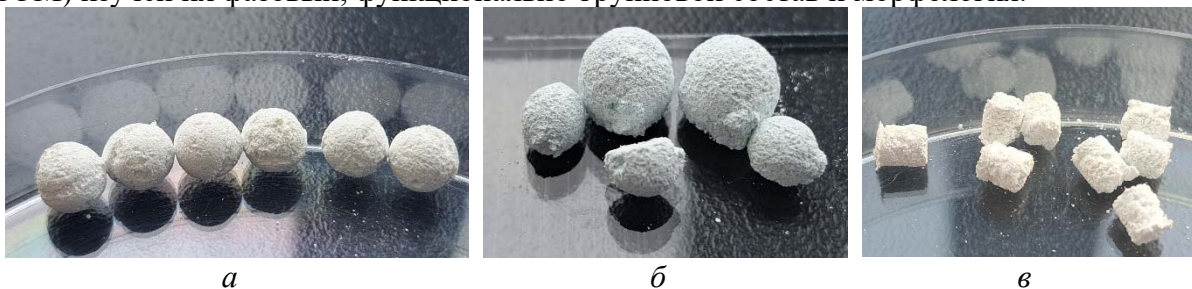


Рис. 1. Фотографии образцов: а – ГА/ВТ 60/40 0.5 г/мл 2.5% хитозана 1.5% КМЦ, б – ГА/ВТ 100/0 1.1 г/мл 1.5% хитозана, в – ГА/ВТ 80/20 0.5 г/мл 2% хитозана 2% КМЦ

¹Васильев, А.В. Разработка нового класса остеоиндуктивных костно-пластических материалов на основе отверждаемых гидрогелей для применения в стоматологии и челюстно-лицевой хирургии (экспериментальное исследование): дис. ... д-р мед. наук. 2020, 292 с.

²Lukas Gritsch, Muhammad Maqbool, Viviana Mouriño, Francesca E. Ciraldo, Mark Cresswell, Philip R. Jackson, Christopher Lovell, Aldo R. *Journal of Materials Chemistry B*. 2019, **40**, 6067-6258.

³Rui Ge, Cong Xun, Jingzhou Yang, Weitao Jia, Yuancheng Li. *Biomedical Materials*. 2019, **14**, 1-12 с.

Влияние анизотропии формы и распределения магнитных частиц на свойства магнитополимерных композитов.

С.А. Костров^{1,2,}, В.С. Разаков², Г.В. Степанов^{1,3}, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}*

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

³ГНЦ РФ АО государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений

*e-mail: sergeykostrov1996@gmail.com

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ)¹ представляют собой композитные материалы, состоящие из магнитных частиц, помещенных внутрь упругой полимерной матрицы. Ключевой особенностью данных материалов является перемещение магнитных частиц внутри полимерной матрицы при включении внешнего магнитного поля. При этом многие физические свойства материала значительно изменяются: упругость, проводимость, форма, рельеф поверхности и другие. Таким образом, МАЭ являются умными материалами, чувствительными к магнитному полю. Магнитный отклик данных материалов зависит от таких параметров, как химическая природа полимерной матрицы, упругость полимерной матрицы, размер магнитных частиц, концентрация магнитных частиц и множества других. В данной работе уделено внимание влиянию формы магнитных частиц, их распределению внутри полимерной матрицы и их концентрации на поведение свойств МАЭ в магнитном поле.

Были созданы магнитополимерные композиции на основе полидиметилсилоксана и частиц сферического и пластинчатого карбонильного железа с концентрациями 30-60 мас. %. При этом одна серия образцов синтезировалась в отсутствие магнитного поля, а другая серия – в однородном магнитном поле, за счет чего начальное распределение частиц является цепочечным. Изучены упругие свойства полученных материалов в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной $B=1$ Тл. Показано, что материалы на основе пластинчатого железа имеют более высокий начальный модуль упругости, но при высоких концентрациях магнитных частиц их магнитный отклик ниже, что скорее всего связано с трудностью упаковки анизометричных частиц. Образцы с анизотропным распределением магнитных частиц демонстрируют более высокий относительный рост упругого модуля при включении магнитного поля, что можно объяснить меньшими расстояниями магнитных частиц в цепочках по сравнению с изотропно распределенными магнитными частицами, а, следовательно, более сильными магнитными взаимодействиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00340-П).

С.А. Костров благодарит Фонд развития теоретической физики и математики “БАЗИС” за финансовую поддержку.

¹ Kramarenko E. Y., Stepanov G. V., Khokhlov A. R. INEOS OPEN 2, 178 (2019).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ, ДЛЯ НОВОЙ СТРАТЕГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН

Крылов Ф.Д.^{1}, Безлепкина К.А.¹, Миленин С.А.^{1,2}, Музафаров А.М.¹*

¹ Институт синтетических и полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

² Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

*e-mail: krylov@ispm.ru

Силиконы получили широкое распространение почти во всех областях нашей жизни и в большинстве сфер промышленности, а их огромный спектр применений требует большого разнообразия материалов с четко заданными структурой и свойствами. Важнейшую роль в получении таких материалов на основе силоксанов играют реакции сшивания.

На данный момент для синтеза сшитых полиорганосилоксанов с заданным строением используется широкий ряд синтетических подходов, которые включают в себя реакции поликонденсации, гидросилилирования, тиол-ен присоединение, клик-реакции в целом и другие, при этом наибольшее значение и распространение в области модификации и сшивания силиконов получила реакция гидросилилирования.¹

Кроме того, в литературе практически не описаны реакции гидросилилирования с использованием силоксанов с аллильными функциональными группами, изучение реакционной способности которых является перспективным для получения материалов.

В данной работе получен ряд полидиметилсилоксанов с различной длиной цепи, содержащих аллильные группы на концах полимерной цепи, на основе которых по реакции гидросилилирования предполагается получать материалы с четко заданными структурой и свойствами.

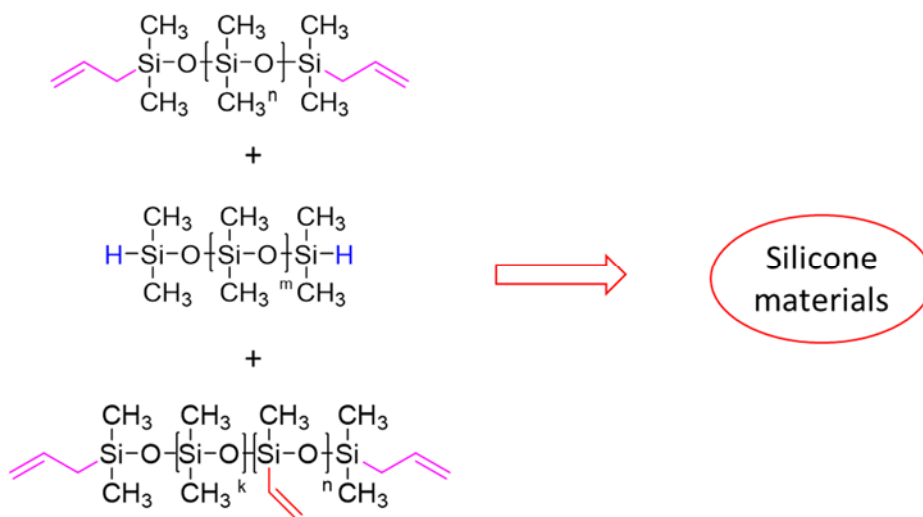


Рис 1. Получение аллилсодержащих ПДМС

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-30030).

¹ Marciniak, B., Maciejewski, H., Pietraszuk, C., and Pawluc', P. (2009) Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances (ed. B. Marciniak), Springer;.

Новый высокоэффективный метод получения силиконовых аэрогелей с заданными свойствами

Г.Е. Кубрин^{1,2,3}, Д.Н. Холодков^{1,2}, А.В. Арзуманян^{1,2}*

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

*e-mail: kubring1@yandex.ru

Аэрогели за счет своих уникальных свойств, таких как высокая удельная площадь поверхности (500 – 1200 м²/г), пористость (80 – 99.8%) и низкая плотность (0.003 – 0.3 г/мл), представляют собой материалы с крайне высоким потенциалом применимости в различных областях науки, техники и медицины¹. В настоящее время существует ряд научных и технологических проблем, связанных с получением аэрогелей с заданными свойствами, а также с дороговизной и времязатратностью производства, которые оказывают решающее значение на развитие сферы получения и применения силиконовых аэрогелей.

Для получения аэрогелей проводят несколько последовательных стадий: (1) золь-гель синтез – формирование влажного геля, для которого необходимо использовать избыточные количества катализаторов и жесткие условия; (2) старение геля – “созревание” и образование прочного геля, которое вместе со стадией формирования геля занимает от нескольких дней до недель; (3) обработка – подготовка геля к сушке (включая замену одного растворителя на другой, удаление катализатора и побочных продуктов и т.д.), которая является дополнительной и нежелательной ввиду экономических и временных затрат; (4) сушка – изготовление аэрогеля из влажного геля.

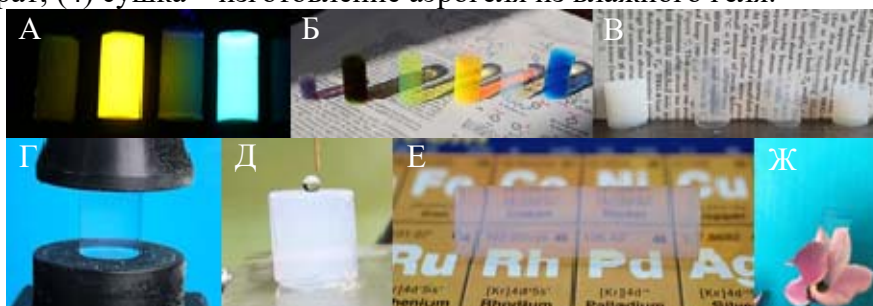


Рис. 1. Флуоресцентные (а, б), прозрачные (в, г, е, ж) и супергидрофобные (д) аэрогели

На решение этих задач направлена данная работа – разработка нового метода получения аэрогелей на основе высокоэффективной, простой, коммерчески доступной и дешевой каталитической системы^{2,3}. Эта система сократит количество и продолжительность технологических стадий процесса и позволит получать аэрогели с регулируемой прозрачностью, гидрофобностью и механической прочностью (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 19-73-10172-П).

¹ A.C. Pierre, G.M. Pajonk, *Chem. Rev.* 2002, **102**, 4243-4265.

² D.N. Kholodkov, A.V. Arzumanyan, R.A. Novikov et. al., *Macromolecules*, 2021, **54**(4), 1961-1975.

³ D.N. Kholodkov, G.E. Kubrin, S.P. Shadrov, A.V. Arzumanyan, *in process*.

Получение бис-кремнийзамещенных норборненов и их полимеризация

Лежнин П. П., Гусева М. А., Алентьев Д. А., Бермешев М. В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

e-mail: lezhnin.petr@ips.ac.ru

Замещенные норборнены являются интересным классом соединений для получения на их основе полимерных материалов. Они проявляют высокую активность в реакциях полимеризации из-за наличия напряженного норборненового фрагмента. Также производные норборнена при использовании различных каталитических систем могут полимеризоваться по нескольким различным механизмам: метатезисному и аддитивному. Кремнийзамещенные полинорборнены представляют интерес в качестве материалов мембран для газоразделения, поскольку такие полимеры обладают высокой проницаемостью благодаря микропористой структуре, а кремнийорганические заместители повышают селективность газоразделения.

Ранее был предложен одностадийный подход к синтезу кремнийсодержащих норборненов по реакции гидросилилирования [1,2]. Однако этот метод позволяет получать только монозамещенные норборнены. Поскольку увеличение числа кремнийорганических заместителей ведет к увеличению газопроницаемости полимерного материала, представлялось интересным получение дизамещенных норборненов и полимеров на их основе.

Для синтеза дизамещенных производных норборнена, содержащих кремнийорганические заместители, была предложена реакция бис-силилирования норборнадиена-2,5 дисиланами (схема 1). Были найдены оптимальные условия этой реакции, приводящие к образованию целевых дизамещенных норборненов и, тем самым, был разработан их одностадийный метод синтеза, не требующий использования труднодоступных кремнийзамещенных олефинов. Полученные мономеры были вовлечены в метатезисную полимеризацию с образованием высокомолекулярных продуктов.

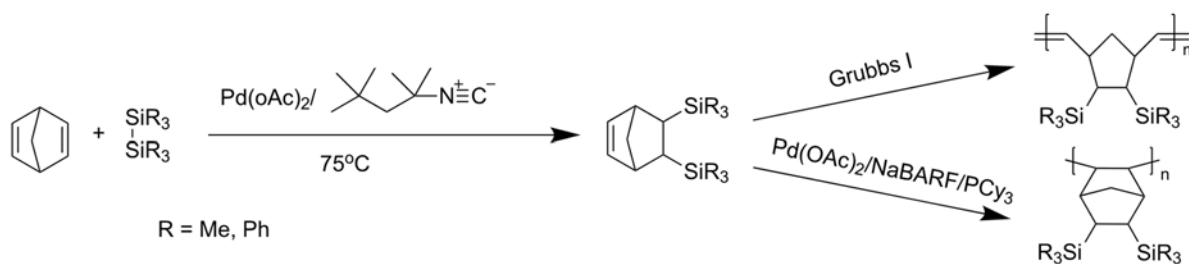


Схема 1. Получение 5,6-бис(триалкилсилил)норборнена-2 и его полимеризация.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

1. M. A. Guseva et al., "The selective hydrosilylation of norbornadiene-2,5 by monohydrosiloxanes." RSC Adv., 2019, **9**, 33029-33037
2. M. A. Guseva et al., "Polymers based on exo-silicon-substituted norbornenes for membrane gas separation," Journal of Membrane Science, 2021, **638**

Моделирование релаксации незацепленного расплава сверхвысокомолекулярного полиэтилена

В.А. Лелекова^{1}, А.И.Петров¹, В.Ю. Рудяк¹, А.В. Чертович^{1,2}*

¹Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семёнова

*e-mail: zenyatharr@gmail.com

В настоящей работе представлено исследование релаксации незацепленного расплава сверхвысокомолекулярного полиэтилена, моделирующее спекание частиц СВМПЭ сразу после синтеза в специальных условиях, англ. nascent disentangled UHMWPE. Моделирование проводилось при помощи программного пакета LAMMPS на огрубленном уровне, с использованием ранее отработанной методики¹. Модель незацепленного расплава была создана с помощью заполняющей пространство кривой Пеано. На первом этапе нами была создана квази-равновесная модель частично кристаллического расплава с пониженной степенью зацепленности. Для ее характеристики использовались такие характеристики как длина между зацеплениями, степень кристалличности, распределения по размерам кристаллитов и ламелей.

По мере изотермического спекания расплава вблизи температуры кристаллизации такие образцы демонстрируют необычное поведение: степень кристалличности сначала резко падает, а потом начинает постепенно расти, причем до значений заметно более высоких чем первоначальное состояние, см. Рис. 1. Вероятно, мы впервые наблюдаем в компьютерном эксперименте некоторые элементы так-называемого полимерного энтропийного взрыва (chain explosion), предсказанного еще де Женном². Отметим, что косвенные признаки энтропийного взрыва недавно также обнаружены в экспериментальных работах по калориметрии^{3,4}.

В перспективе эта работа подскажет нам оптимальную методику спекания расплава для быстрого получения материала с желаемой степенью зацепленности. В свою очередь это откроет перспективы для улучшения технологии лазерной печати из порошка СВМПЭ и получения ориентированных волокон СВМПЭ методом холодной вытяжки.

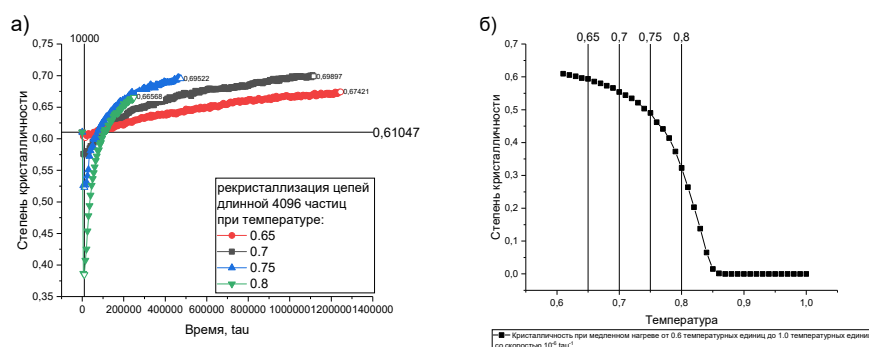


Рис. 1. Степень кристалличности от времени при спекании при разных температурах (а) и равновесная кривая кристалличности от температуры (б). Рисунок представлен в формате Graph.

¹ Petrov A.I., Rudyak V.Yu., Chertovich A.V. *Macromolecules*. 2022, **55**(15), 6493-6504.

² de Gennes P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. 1979.

³ Yang Y., Xu Q., Jin T., Wang X., Napolitano S., Zuo B. *Macromolecules*. 2023, **56**(15), 5924-5931.

⁴ Christakopoulos F., Bersenev E., Grigorian S., Brem A., Ivanov D.A., Tervoort T.A., Litvinov V. *Macromolecules*. 2021, **54**(12), 5683-5693.

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МЕТИЛТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Е.А. Литвинов¹, Н.Г. Яхонтов¹, А.А. Калинина^{1,2}, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С.
Ениколопова Российской академии наук

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

*e-mail: litvinov.egor.a@gmail.com

Исследование методов некаталитической гидролитической поликонденсации (ГПК) триалкоксисиланов приобретает всё большую актуальность в связи с требованиями «зелёной химии». Использование УЗИ для интенсификации процесса гидролиза метилтриметоксисилана [1] в нейтральных условиях обеспечивает возможность контролируемого формирования низкомолекулярных полифункциональных силсесквиоксанных олигомеров с регулируемым содержанием гидроксильных групп, растворимых в водно-спиртовой среде, которые имеют потенциальную перспективу использования в качестве основы гидрофобизирующих и пеногасящих составов. Главной задачей данного исследования была реализация такого подхода на примере метилтриэтоксисилана: образование в ходе ГПК этанола вместо метанола, что существенно упростит использование образующихся продуктов в различных сферах применения ввиду меньшей токсичности для человека.

Целью данной работы является исследование ГПК метилтриэтоксисилана в нейтральных условиях под воздействием УЗИ и изучение влияния масштабного фактора на процесс.

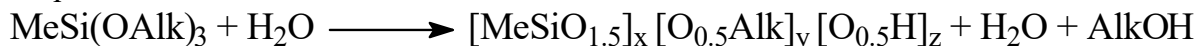


Рис. 1. Схема гидролитической поликонденсации метилтриалкоксисиланов

В ходе исследования была проведена ГПК метилтриэтоксисилана в поле ультразвукового излучения в разных конфигурациях реакторов. Получены и охарактеризованы растворимые олигомерные продукты синтеза метилтриэтокси- и метилтриметоксисилана. Исследовано влияние соотношения реагентов, температурного режима и изменения геометрии реакционного сосуда на ГПК метилтриалкоксисиланов под действием УЗИ. Была оценена возможность управления процессом и составом получаемых продуктов путем изменения параметров реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-30030.

¹ Yakhontov N. G. et al. Hydrolytic polycondensation of trimethoxymethylsilane under ultrasonic irradiation // *Mendeleev Communications*. – 2020. – Т. 30. – №. 3. – С. 336-338.

Композиционные материалы на основе полиорганосилоксанов полученные реакцией гидротиилирования

Д.А. Локтева^{1,3*}, Ю.Н. Кононович¹, Э.Е. Ким¹, Д.А. Ханин¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

*e-mail: lokteva.daria@gmail.com

В последнее время наблюдается возрастающий интерес к созданию и изучению композиционных материалов. Ранее нами было показано успешное получение таких материалов на основе полиорганосилоксанов и винилсодержащих фосфазенов¹.

В данной работе представлено получение новых композиционных материалов на основе олигомерного тиолсодержащего силсесквиоксана, 1,3,5,7-тетравинил-1,3,5,7-тетраметилциклосилоксана и модифицированных наночастиц SiO₂ фотоинициируемой реакцией гидротиилирования. Для полученных сшитых полимеров были изучены механические свойства на растяжение и сжатие. Выявлено, что данные композиционные материалы демонстрируют улучшенные механические характеристики по сравнению с ненаполненным сшитым полимером (матрицей). Также, данные материалы были изучены методами термогравиметрического анализа и дифференциально сканирующей калориметрии. Термическая стабильность материалов составляет 380°C.

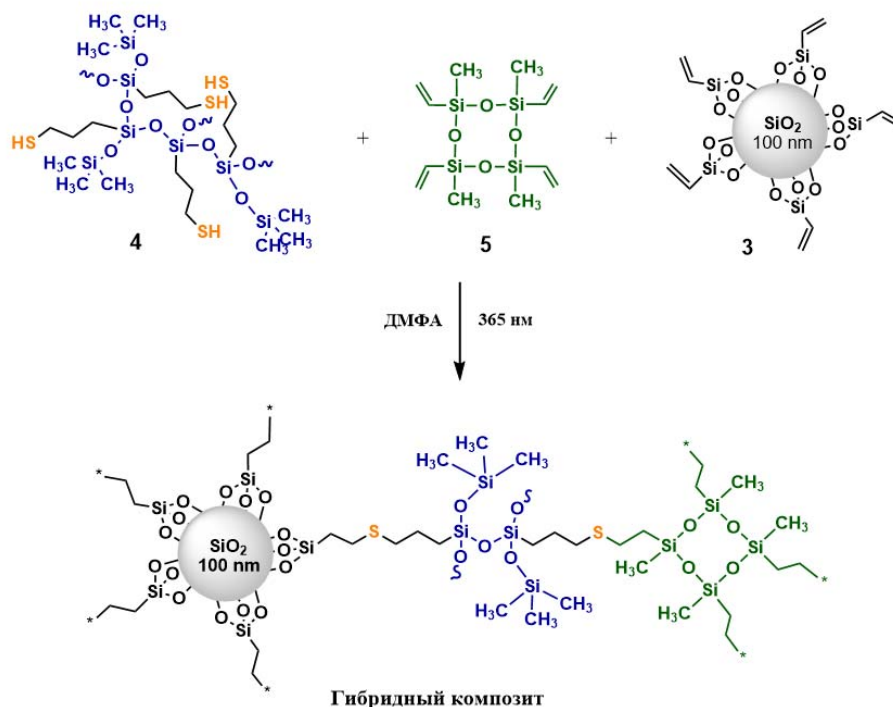


Рис. 1. Схема получения композитов

¹ Khanin D.A. et al. *Mendeleev Commun.* 2022, **32**(2), 234-237.

Синтез и исследование состава композиционных материалов на основе криогелей поливинилового спирта и гидроксиапатита

Д.Н. Лыткина^{1*}, К.Д. Шалыгина¹, Р.Т. Садыков¹, И.А. Курзина¹

¹Томский государственный университет, Химический факультет

*e-mail: darya-lytkina@yandex.ru

Одна из ключевых практических задач регенеративной медицины – создание материалов-заменителей костной ткани, с соответствующими механическими свойствами, микроструктурой, способствующей прикреплению, росту клеток и образованию новой костной ткани. Для восстановления костных дефектов используют полимеры различного происхождения (природные, синтетические), биоактивную керамику, материалы на основе фосфатов кальция, в т.ч. гидроксиапатит (ГА) и др. Отсутствие остеоиндукции, хрупкость и сложность получения накладывают существенные ограничения на использование биокерамических материалов для замещения крупных костных дефектов. Гидрогели поливинилового спирта (ПВС) обладают необходимыми механическими свойствами, близкими к свойствам натуральных тканей, однако их применение в трансплантологии ограничено из-за биоинертности материала, препятствующего миграции и прикреплению клеток, что может привести к низкому уровню кальцификации и слабое крепление имплантата к кости, что делает его менее подходящим для интеграции в костную ткань. Макропористую структуру полимерной матрицы, обеспечивающую сходство материала с костной тканью: облегчающую процессы переноса, способствующую миграции и пролиферации клеток, можно сформировать с помощью криотропной обработки растворов ПВС. Разработка композиционных материалов позволяет в значительной степени преодолеть эти ограничения за счет синергетического эффекта функциональных свойств компонентов¹.

Композитные криогели ПВС/ГА были получены путем осаждения ГА *in situ* в растворе ПВС. Навески сухих реагентов (оксид кальция, ПВС) растворяли в расчетном объеме дистиллированной воды. Рассчитанное количество гидроксиапатита составило 4 мас.% от массы всей смеси. Фосфорную кислоту добавляли в эквимольном количестве. Концентрация раствора поливинилового спирта составляла 10 мас.%. После сливания растворов к реакционной смеси добавляли фосфорную кислоту. Смесь выдерживали при нагревании ($t = 90^{\circ}\text{C}$) в воде и перемешивании с помощью верхнего погружного мешка в течение 14 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и подвергали криотропной обработке в интервале температур $-20...+20^{\circ}\text{C}$.

Было установлено, что фазовый состав минерального компонента системы ПВС/ГА представлен гидроксиапатитом со степенью кристалличности до 30 % и размером кристаллитов до 10 нм, что объясняется высокой вязкостью реакционной среды, которая препятствует формированию более крупных кристаллов, также методом СЭМ установлено, что средний размер частиц находится в пределах 80-300 нм, что значительно меньше чем для ГА синтезированного без ПВС (7-15 мкм). Изменение температуры заморозки в пределах $-10...-20^{\circ}\text{C}$ размер частиц ГА уменьшается, а их распределение становится более узким.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-2182.2022.1.3).

¹ Sadykov R., Lytkina D., Stepanova K., Kurzina I. *Polymers*. 2022; **14**(16), 3420.

Антирадикальные и радиопротекторные свойства экстракта лекарственного растения багульника болотного в присутствии и отсутствии наночастиц селена и серебра

Г.Ю. Магомедов¹, И.Г. Антропова²

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

*e-mail: gazim1999@gmail.com

Актуальность: Одна из актуальных проблем медицины - поиск новых эффективных и малотоксичных радиозащитных средств. Существующие синтетические радиопротекторы из-за присущей им токсичности далеко несовершенны. Препараты, созданные из растительного сырья, не вызывают побочных реакций. Именно поэтому лекарственные растения вызывают повышенный интерес как перспективный источник для разработки новых радиозащитных средств [1]. Также известны антиоксидантные свойства наночастиц селена, которые могут дополнительно усилить радиозащитный эффект препаратов на основе растительных компонентов [2].

Цель исследования – изучение радиопротекторных свойств лекарственного растения багульника болотного и влияния наночастиц селена и серебра на антиоксидантную активность (АОА). Данная цель нацелена на расширение знаний в области радиозащитных средств и может иметь практический потенциал в создании новых, более безопасных и эффективных препаратов для защиты от радиации.

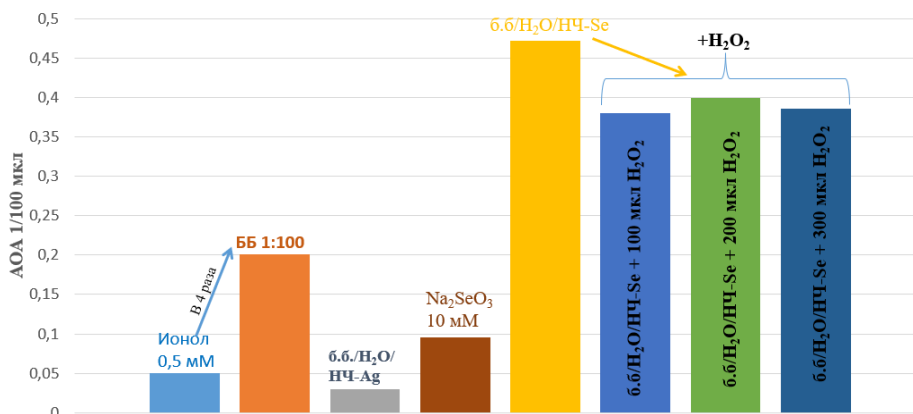


Рис. 1. Оценка влияния аликвоты исследуемого объекта на величину антиоксидантной активности по бромной реакции. Детектирование 100 мг.

Экстракт багульника болотного обладает высокой антиоксидантной активностью, связанной с наличием биологически активных веществ. Однако наличие наночастиц серебра приводит к снижению АОА из-за расходования биологически активных веществ на восстановление ионов серебра. В то время как раствор багульника болотного с наночастицами селена приводит к резкому увеличению антиоксидантных свойств. Также было обнаружено, что при добавлении 100 мкл H₂O₂, антиоксидантная активность снижается на 20%, но дальнейшего снижения не наблюдается при увеличении объема H₂O₂ до 300 мкл.

¹ Jagetia G. Radioprotective Potential of Plants and Herbs against the Effects of Ionizing Radiation - J. Clin. Biochem. Nutr. 2007, 40(2), 74-81.

² Коринова К.Д., Кузьменко В.В., Василенко А.И. Перспектива создания лекарственных препаратов на основе наночастиц селена. 2020, 9(2), 33-44.

Наноструктурированные гидрогели на основе низкоконцентрированных растворов аминокислоты L-цистеин, нитрата серебра и бромид-аниона

И.А. Механников, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, П.М. Пахомов*

Тверской государственный университет

*e-mail: ilya_mekhannikov101@mail.ru

Наноструктурированные гидрогели на основе низкомолекулярных соединений, например, аминокислот, могут быть получены в результате самосборки этих молекул за счет нековалентных взаимодействий, таких как водородное связывание, силы Ван-дер-Ваальса, электростатическое взаимодействие и др. Особое место среди стимулов, которые инициируют гелеобразование в таких системах, занимают электролиты, роль которых особенно важна в различных биологических процессах. Наноструктурированные гидрогели на основе низкоконцентрированных растворов аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра, так называемого цистеин-серебряного раствора (ЦСР), можно отнести к классу анион-чувствительных систем. Цель работы – изучение влияния бромид-аниона на формирование нанокластеров в L-Cys–AgNO₃ гидрогелях с помощью методов вискозиметрии, УФ спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Обнаружено, что золь-гель переход в ЦСР наблюдается в узком диапазоне концентраций бромид-аниона: 0,4-0,6 мМ, при этом концентрация L-Cys составляет 3,0 мМ, AgNO₃ – 3,75 мМ.

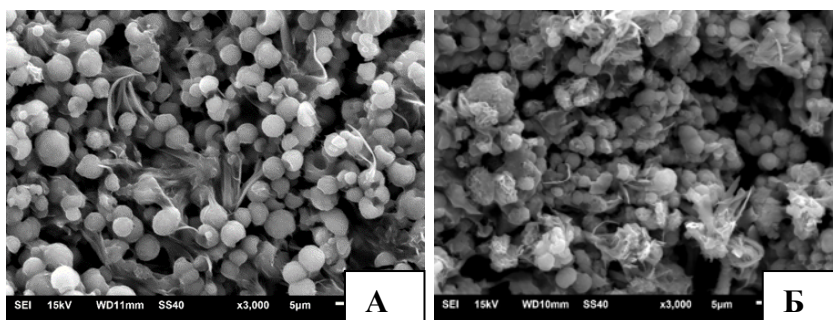


Рис.1. СЭМ изображения вымороженных в жидком азоте образцов ЦСР с KBr:
А – 0.5; Б – 0.6 мМ

Существенные изменения в строении супрамолекулярных кластерных цепочек в цистеин-серебряном растворе, происходящие под влиянием бромид-аниона, подтверждаются результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 1 мы видим, как меняется морфология агрегатов в ЦСР при увеличении концентрации бромид-аниона. При низком содержании KBr кластерные цепочки ЦСР формируют агрегаты почти сферической формы (Рис. 1А). Увеличение концентрации бромид-аниона приводит к разрыву супрамолекулярных цепочек. Рис. 1Б демонстрирует частичное разрушение сферических агрегатов вследствие разрыва супрамолекулярных цепочек с образованием стержнеобразных фрагментов.

Таким образом, изучение воздействия галогенид-анионов на процессы, протекающие в ЦСР под их влиянием, – важный этап в понимании механизма самосборки и гелеобразования в системах на основе низкомолекулярных гелеобразователей (желаторов).

Работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

Гибридные Cr, Zn содержащие катализаторы с нанесенным полимерным слоем для гидрирования CO₂ в метанол

С.А. Сорокина¹, А.В. Михальченко^{1*}, Н.В. Кучкина¹, М.Г. Сульман², М.И. Григорьев², З.Б. Шифрина¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

²Тверской государственный технический университет

*e-mail: mikhailchenko.av@phystech.edu

Использование CO₂ в органическом синтезе представляет большой интерес для современной химии, так как не только позволяет получить ряд ценных органических молекул, но и решить проблему, связанную с накоплением CO₂ в окружающей среде^{1,2}.

Целью данной работы является синтез и исследование новых гибридных Cr, Zn содержащих нанокомпозитных систем на основе твердого носителя (Al₂O₃ или SiO₂) с внедренными магнитными наночастицами (Fe₃O₄) и нанесённым слоем сшитого ароматического полимера для гидрирования углекислого газа до метанола.

В ходе работы были получены катализаторы с различным процентным содержанием Zn и Cr. Было установлено, что катализатор на основе диоксида кремния с 2 % содержанием хрома и 2 % содержанием цинка показывает наивысшую активность, обеспечивая производительность 350 гMeOH/кгMe*час при 250 °C, 5 Мпа. Полученные композиты были тщательно охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции и термогравиметрическим анализом. Катализаторы были протестированы в шести последовательных каталитических циклах и не показали значительного снижения активности.

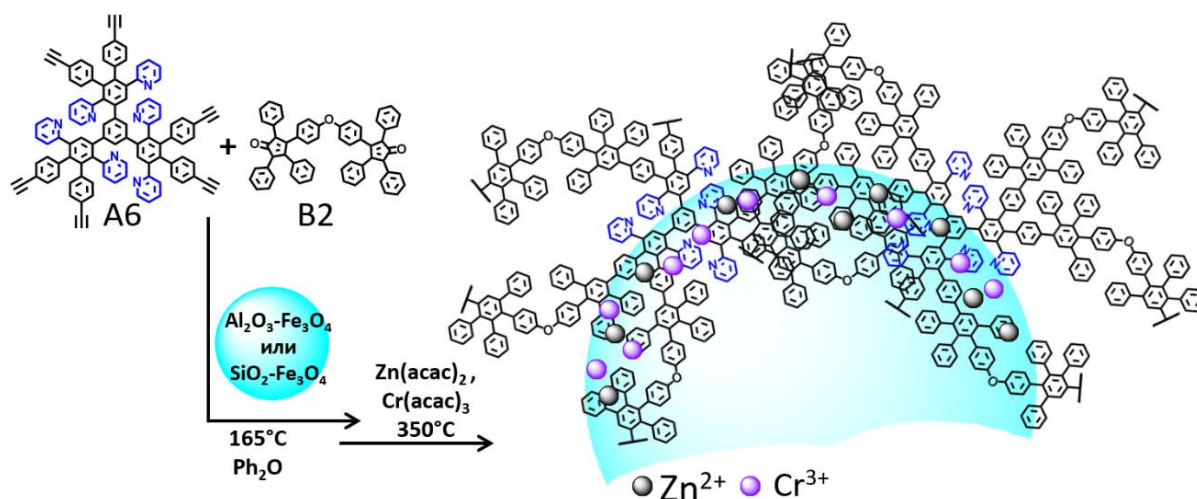


Рис. 1. Схема синтеза композитных систем

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-43-02025).

¹ De S., Dokania A., Ramirez A., Gascon J. *ACS Catalysts*. 2020, **10**(23), 14147-14185.

² Kuchkina N.V., Grigoriev M.E., Sorokina S.A., Mihalchenko A.V., Doluda V.Yu., Ratnikov A.K., Vasiliev A.L., Bykov A.V., Matveeva V.G., Shifrina Z.B. *ИИЭОС OPEN*. 2022, **5**(2), 51-57.

Опытное производство наноразмерных порошков карбида кремния

А.В. Антипов^{1,2}, А.Н. Муратов^{2}*

¹ Общество с ограниченной ответственностью «ИнХимСинтез»

² Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: muratov.endryu@yandex.ru

Карбид кремния (SiC) – выдающийся керамический материал, обладающий ценными эксплуатационными и физико-химическими характеристиками, такими как твердость, химическая стойкость тепло- и электропроводность. Он может использоваться как самостоятельный конструкционный материал, а также в составе различных композитов. Применение исходных порошков субмикронной и наноразмерной фракции позволяет повысить основные параметры качества изделий из SiC. Более того, нанокарбид кремния имеет особые области применения, где «обычный» крупнокристаллический порошок неприменим: различные керамо-металло- и полимероматричные композиты, защитные покрытия и абразивы для сверхтонкой полировки.

Все известные методы получения nano-SiC достаточно сложные и дорогостоящие. Наиболее разработаны плазмохимический синтез, методы на основе химического осаждения из газовой фазы (CVD), а также карботермический синтез на основе высокодисперсных составов, содержащих углерод и диоксид кремния¹.

Цель данной работы – показать принципиальную возможность масштабирования карботермического метода получения nano-SiC для создания его регулярного промышленного производства. В ходе работы разработана собственная уникальная методика синтеза нанопорошка карбида кремния, создан ряд экспериментальных установок увеличенного масштаба. Схема процесса приведена на рис. 1.



Рис. 1. Схема синтеза nano-SiC.

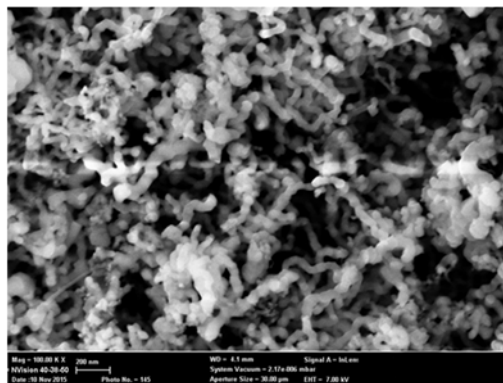


Рис. 2. Внешний вид продукта (СЭМ).

По данной методике успешно получены наноразмерные порошки в килограммовых количествах, которые далее применялись для НИР в ряде организаций-партнеров. Ключевые характеристики полученных продуктов: средний размер частиц 50-200 нм (рис. 2), чистота 97-99% масс.; кристаллическая структура – кубическая; удельная площадь поверхности на уровне 30 м²/г.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям (проект №2714ГС2/8729).

¹ Павелко Р.Г. Синтез высокодисперсных форм карбида кремния. Дисс. на соискание степени кандидата наук, 2007.

Использование реакции гидротиолирования в синтезе кремнийорганических производных фенолбороновой кислоты

Д.Е. Прилепо^{1,2}, Е.А. Манохина^{1,3}, А.А. Анисимов^{1,3,4},
Ф.В. Дроздов^{1,3,5}, А.М. Музафаров^{1,5}*

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Российский химико-технологический университет

³Тульский государственный педагогический университет

⁴Московский физико-технический институт

⁵Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: dprilepo123@yandex.ru

Фенолбороновые кислоты и их производные представляют собой важную группу соединений из-за их широкого применения в органическом синтезе, катализе, супрамолекулярной химии и материаловедении.¹ Удобным методом модификации органических веществ является реакция радикального тиолирования, которая за счет малого количества побочных продуктов и наличия коммерчески доступных тиолсодержащих органических производных является популярным в химии способом синтеза новых соединений.² Целью данной работы было изучение возможности проведения реакций гидротиолирования с производными содержащей винильную группу фенолбороновой кислоты, что с учетом ее свойств может привести к возникновению дополнительных межмолекулярных взаимодействий и высокой функциональной способности, позволяя, в зависимости от присоединенного тиола, давать новые свойства сорбентов хроматографических колонок, применять их для создания различных поверхностно-активных веществ, покрытий и смазок.

В ходе реакций гидротиолирования с разными тиолами была изучена реакционная способность соединения **1**, подобраны оптимальное время проведения реакций и растворитель, изучена необходимость использования фотоинициатора, а с помощью методов ЯМР (¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si), ИК и масс-спектропии установлены структуры полученных продуктов реакции. После этого с группы бороновой кислоты серосодержащих производных соединения **1** возможно удаление этиленгликолевой защитной группы, что в дальнейшем дает возможность изучать свойства непосредственно серосодержащих производных фенолбороновой кислоты.

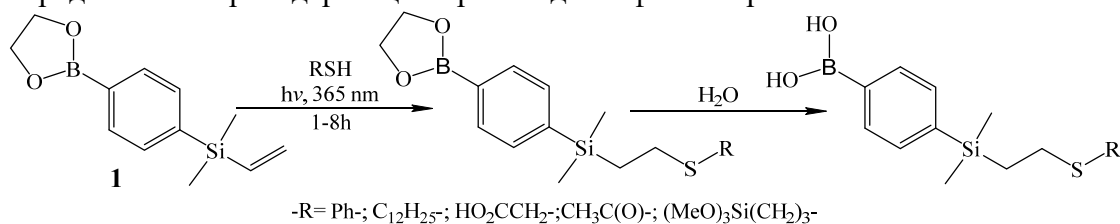


Рис. 1. Схема реакций с соединением **1**

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТППУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030», согласно договору № 073-03-2023-030/2. Средства дополнительного соглашения № 073-03-2023-030/2 от 14.02.2023 к Соглашению о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг («Создание бесхлорного метода производства фенилалкоксисиланов и получение современных инновационных материалов на их основе») 073-00030-23-02 от 13.02.23.

¹ Manokhina E., Anisimov A., Drozdov F., Tukhvatshin R., Peregudov A., Aksenova S., Muzafarov A., *J. Org. Chem.*, 2023, 88, **13**, 8583–8599;

² Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Y., Anisimov A., Drozdov F., Muzafarov A., *Polymers*, 2022, **14**(15), 3079.

Полимерные наночастицы на основе звездообразных блок-сополимеров полилактида: *in vitro* и *in vivo* исследования

А.А. Пучков^{1,2}, Н.Г. Седуш^{1,2}*

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²НИЦ «Курчатовский институт»

*e-mail: Puchkov_AA@nrcki.ru

Полилактид является биосовместимым биоразлагаемым сложным полиэфиром, который благодаря своим свойствам и нетоксичным продуктам разложения широко используется в различных медицинских отраслях, а также в качестве упаковочных изделий. Однако последнее время интерес вызывают разветвленные аналоги полилактида, в частности звездообразные, характеризующиеся наличием как минимум трех лучей, выходящих из одной точки ветвления. По сравнению с линейными аналогами такого рода полимеры могут проявлять уникальные реологические и механические свойства, при этом, главным преимуществом можно выделить большее количество концевых групп, что обеспечивает лучшую растворимость полимера наряду с возможностью проведения модификации, например, различными таргетными биолигандами или флуоресцентными метками, что является наиболее важным с точки зрения применения таких полимеров для доставки лекарственных средств. Еще одним направлением, связанным с модификацией концевых групп, можно выделить присоединение макромолекул гидрофильного полиэтиленгликоля к гидрофобным лучам звездообразных полилактидов. За счет амфифильной природы такого рода сополимеры способны образовывать наночастицы в водной среде и могут быть использованы в качестве наноконтейнеров для направленной доставки противораковых препаратов. Преимущество полимерных наносомальных систем заключается в так называемом EPR-эффекте, снижении иммуногенности самого препарата, возможности пассивного и активного нацеливания, а также создании мультифункциональных комплексных систем.

В данной работе методом одностадийной полимеризации с раскрытием цикла были синтезированы звездообразные 3-х, 4-х и 6-ти лучевые поли-L-лактиды и их амфифильные блок-сополимеры с метиловым эфиром полиэтиленгликоля. Структура синтезированных соединений была подтверждена методами гель-проникающей хроматографии, ЯМР- и ИК-спектроскопии. Наночастицы на основе звездообразных блок-сополимеров демонстрировали способность к солюбилизации как гидрофильного, так и гидрофобного противоракового препарата на основе платины. Было показано, что эффективность загрузки варьируется от 65 до 98% в зависимости от природы препарата и молекулярного строения блок-сополимеров. Показано, что солюбилизация препаратов в наночастицы не приводит к снижению их цитотоксичности, существенно увеличивает их растворимость в физиологической среде и способствует проявлению избирательности по отношению к раковым клеткам линии карциномы толстой кишки человека. Интернализацию наночастиц в клетках исследовали с помощью методов проточной цитометрии и конфокальной микроскопии. Противоопухолевая эффективность и биораспределение лекарственной формы-лидера с оксалиплатином, была исследована *in vivo* на лабораторных животных (мыши линии Balb-c). Торможение роста опухоли на 29-ые сутки эксперимента в случае использования наночастиц на основе звездообразного блок-сополимера оказалось больше на 40% по сравнению с препаратом сравнения, что позволяет сделать вывод о значительно улучшенной эффективности и более низкой токсичности, разработанной наносомальной формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-73-10079-П).

Синтез и самосборка в растворах привитых сополимеров полилактида и крахмала

Шефер А. В., Беркович А. К., Грядина Р. Ф.

Московский Государственный Университет, Химический факультет

*e-mail: shefer.alex2011@gmail.com

В современной медицине все чаще начинают использоваться полимерные агрегаты, мицеллы, везикулы благодаря их специфической структуре. Они способны инкапсулировать различные вещества, в том числе специфические лекарственные агенты. Для солюбилизации гидрофобных соединений, как правило используют мицеллярные структуры, в то время как для инкапсуляции гидрофильных необходимо применение структур вида «гидрофильное ядро – гидрофобная прослойка – гидрофильная оболочка». Это может быть полезно, чтобы точно доставить необходимый гидрофильный лекарственный агент и повысить его концентрацию в целевой области.

Полимерные материалы, используемые для конструирования данных агрегатов, должны быть биосовместимыми и биоразлагаемыми, поскольку неразлагаемые полимеры могут накапливаться внутри тканей или органов человека и приводить к токсичности. На сегодняшний день подавляющее большинство работ, связанных с получением биосовместимых полимерных агрегатов везикулярного строения, используют сополимеры на основе полилактида и полиэтиленгликоля, однако в медицинской литературе появляются сообщения о том, что полиэтиленгликоль из-за повсеместного применения может вызывать аллергические реакции, а потому представляет интерес использование амфифильных полимеров на основе полилактида с принципиально иной гидрофильной частью.

Таким образом, целью данной работы стало получение и анализ строения биоразлагаемых двухкомпонентных полимерных частиц на основе сополимера крахмала с полилактидом и гидрофильно модифицированного полилактида строения гидрофильное ядро – гидрофобная оболочка – гидрофильная «корона».

Для реализации поставленных целей были рассмотрены различные подходы к получению привитых сополимеров на основе крахмала и PLA. Полученные сополимеры были исследованы и охарактеризованы методами ЯМР, ИК и ДСК. Также было изучено поведение данных сополимеров в растворе. Показана возможность формирования частиц осаждением из общего растворителя, а их строение подтверждено с помощью флуоресцентного анализа с применением гидрофильного и гидрофобного флуоресцентных маркеров.

Стабилизация никель-полимерного композита с получением катализатора

И.Ю.Исаева¹, Г.Ю.Остаева¹, Е.А.Елисеева¹, В.В. Грушина²

¹Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)

²ООО производственное предприятие «Химия XXI век»

[e-mail: irina-razumova-xim@yandex.ru](mailto:irina-razumova-xim@yandex.ru)

Очистку нефти от сераорганических соединений проводят различными способами в том числе путем окисления. В качестве катализаторов в процессе окисления часто используют переходные металлы. Это возможно благодаря тому, что в процессе катализа переходные металлы могут изменять свою окислительно-восстановительную способность и структуру. Понижение массовой доли серосодержащих соединений в нефтепродуктах является необходимым фактором для повышения конкурентоспособности производимых нефтепродуктов на мировом рынке и целевым направлением в развитии промышленной очистки фракций нефти.

В работе изучен процесс получения катализаторов для окисления сераорганических соединений на основе носителя с никель-полимерным композитом.

В качестве носителя были использованы гранулированные цеолиты: ZSM-5 ммм со степенью кристалличности 92-98% и объемом микро-, мезо- и макропор 0,12-0,14, 0,15-0,19 и 0,25- 0,31 см³/г соответственно и НУ ммм обладающий степенью кристалличности до 95% и объемом микро-, мезо- и макропор 0,28, 0,15 и 0,15 см³/ г соответственно.

Никель-полимерный композит, используемый в качестве катализатора получен методом химического синтеза. Частицы никеля восстанавливали из сульфата никеля в присутствии полимера поли-N-винилпирролидона (ПВП) молекулярной массой 360000. В качестве восстановителя использовали трет-бутиламин-боран. Наличие ПВП обусловлено необходимостью стабилизации роста частиц никеля на наноуровне. Также, предполагается возможность ПВП участвовать в восстановлении оксида никеля при нагревании.

Полученный, никель-полимерный композит наносили на цеолит с последующим прогревом до 450°C. Процесс нанесения частиц на цеолит повторили 2 раз. Количество повторений обусловлено необходимостью насыщения пор.

После завершения каждого цикла образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ). Изображения, полученные методом СЭМ, показали, что на пористой поверхности носителя распределены обособленные частицы не зависимо от варианта носителя. Также, наблюдалось не значительное количество агломератов. На ЭРМ спектре отчетливо проявляются пики никеля, а также кислорода. Однако на носителе ZSM-5 ммм адсорбированных частиц значительно меньше, чем на НУ ммм. Такой эффект наблюдался, как в первом, так и во втором цикле.

Таким образом, показана возможность осаждения и фиксации на поверхности цеолита никель-полимерного композита, толщину слоя которого можно регулировать количеством циклов.

Структурно-конформационные и термочувствительные свойства молекулярных щеток на основе олигооксиалкиленовых мономеров

Симонова М.А.¹, Садков Д.А.^{2}, Каморин Д.М.³,
Казанцев О.А.³, Филиппов А.П.¹*

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург

²Высшая школа технологии и энергетики,
г. Санкт-Петербург

³Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород

*e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

Удобным способом создания оболочки для полимерных наночастиц является использование термо- и pH-чувствительных полимеров. В настоящее время привитые полимерные щетки с НКТС являются наиболее перспективными системами для потенциальных применений. Образцы полимеров на основе мономеров основе метокси[олиго(пропиленгликоль)₈-блок-олиго(этиленгликоль)₈]метакрилата и N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида в разбавленных растворах синтезированы методом прививки «через». Этот метод позволяет получать полимеры с низким значением полидисперсности. Молекулярные массы исследованных образцов находились в диапазоне от 18000 до 35000 г/моль. Цель работы исследование влияния содержания N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида (от 5 до 20 процентов) на гидродинамические характеристики и термочувствительные свойства сополимеров в разбавленных растворах.

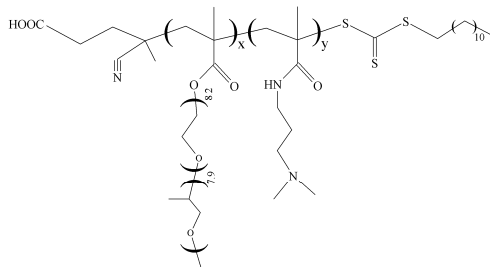


Рисунок 1. Структурная формула сополимеров.

1. Установлено что, термо- и pH-чувствительные полимерные щетки на основе метокси[олиго(пропиленгликоль)₈-блок-олиго(этиленгликоль)₈]метакрилата с контролируемым содержанием N-[3-(диметиламино)пропил] метакриламида (от 0 до 20 %) могут быть синтезированы способом «прививка через». 2. Методами статического и динамического светорассеяния и вискозиметрии выявлено влияние природы растворителя на поведение сополимеров: молекулярно-дисперсные растворы получены в ацетонитриле и ДМФА. В воде образуются мицеллоподобные агрегаты. 3. В первом приближении макромолекулы полимерных щеток можно моделировать эллипсоидом вытянутого вращения или сфероцилиндром. 4. Молекулярные щетки продемонстрировали термо- и pH-чувствительность в водных растворах. 5. Показано, что при заданной молекулярной массе и близких значениях pH увеличение содержания звеньев N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида приводит к росту температур фазового разделения.

Гидролитическая поликонденсация метилтриэтоксисилана в активной среде в каталитических условиях

*Е.Ю. Катаржнова^{*1}, Е.А. Татарина¹, А.А. Калинина¹, А.М. Музафаров²*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

^{*}e-mail: elena.katarzhnova@ispm.ru

Важной задачей современной науки является усовершенствование процессов производства и создание экологичных безопасных технологических методов получения полимерных материалов. Для производства кремнийорганических полимеров предпочтение отдается процессам исключающим использование хлорсодержащего сырья.

Альтернативой методам с использованием хлорсиланов является переход к алкоксисилильным производным.

Одним из методов получения растворимых полиметилсилсесквиоксанов (ПМСО) является процесс гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в активной среде уксусной кислоты.

Усовершенствование этого процесса заключается в снижении количества используемой уксусной кислоты, а также в уменьшении времени проведения процесса.

Проведение процессов в каталитических условиях позволяет снизить количество уксусной кислоты до стехиометрического, а также существенно ускорить процесс.

В докладе будет представлено сравнение характеристик продуктов реакции ГПК МТЭОС в активной среде уксусной кислоты с использованием двух различных катализаторов, а именно, концентрированной серной кислоты и ацетилхлорида.

Самоорганизация водных растворов линейных поли-2-изопропил-2-оксазолинов

Т.Ю. Кирилэ^{1}, Н.Д. Козина¹, А.В. Теньковцев¹, А.П. Филиппов¹*

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН

*e-mail: tatyana_pyx@mail.ru

Одним из приоритетных направлений современной науки высокомолекулярных соединений является получение и исследование полимеров для адресной доставки лекарств. Такие полимеры должны удовлетворять ряду требований: биосовместимость, нетоксичность, способность простого вывода из организма. Этим требованиям удовлетворяют полиоксазолины. Один из представителей этого класса – поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПипОЗ) – является структурным аналогом полиизопропилакриламида и полипептида. Это делает его биосовместимым, но при этом он более стабилен в биологических средах. Уникальным свойством ПипОЗ является его термочувствительность в водных растворах и способность к формированию иерархических структур. При этом нижняя критическая температура растворения близка к температуре человеческого тела. Интересна также способность ПипОЗ кристаллизоваться в горячих водных растворах.

В работе изучен гомологический ряд ПипОЗ с интервалом молекулярных масс от 2600 до 22100 г/моль. Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров изучены методами молекулярной гидродинамики и оптики в разбавленных растворах. Процессы самоорганизации в водных растворах исследованы методами светорассеяния и турбидиметрии, а также атомно-силовой микроскопии.

Растворы ПипОЗ изучались в широком интервале концентраций. При температурах ниже температуры фазового разделения T_1 в водных растворах ПипОЗ методом динамического рассеяния света фиксировался один тип частиц с гидродинамическим радиусом R_f . Для всех образцов R_f не зависел от концентрации и температуры. При температуре T_1 в растворах образуются большие агрегаты и происходит фазовый переход. Температуры фазового разделения T_1 при разбавлении увеличивались для всех образцов. Также показано, что при увеличении молекулярной массы ПипОЗ происходит снижение T_1 (рис. 1).

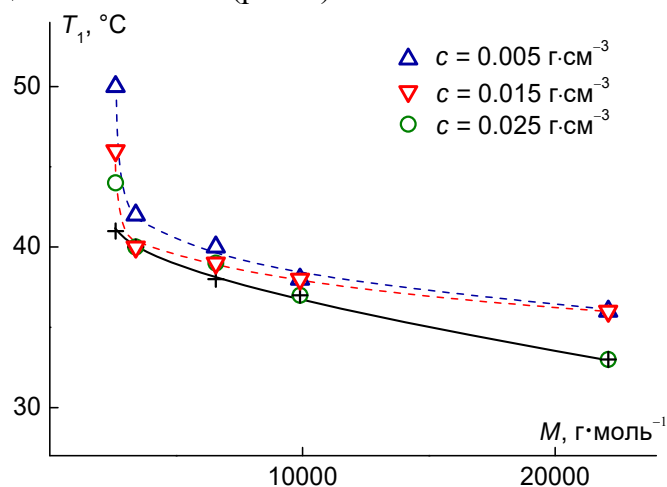


Рис. 1 – Молекулярно-массовая зависимость температур начала фазового разделения для водных растворов ПипОЗ.

Бор-замещенные карборанкарбосилановые и карборанкарбосилансилоксановые дендримеры: синтез, структура, свойства

Е.О. Миняйло^{1,2}, А.А. Анисимов^{1,2,3}, В.А. Ольшевская¹, Г.Г. Никифорова¹, М.И. Бузин¹,
А.С. Перегудов¹, А.М. Музафаров^{1,4}*

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Тулский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

³Московский физико-технический институт

⁴Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: ekaminyaylo1995@mail.ru

Дендримеры – специфический класс высокомолекулярных соединений, молекулы которых представляют собой высокоупорядоченные, гиперразветвленные, регулярные структуры, характеризующиеся близкой к идеальной монодисперсностью и большим разнообразием возможных функциональных групп. Особый интерес представляют карбосилановые дендримеры. Они кинетически и термодинамически стабильны благодаря низкой полярности и высокой прочности связи Si–C. С этой точки зрения такие дендримеры представляются идеальными каркасами для создания новых гибридных структур.

Изучение зависимости свойств дендримеров от их внешней оболочки позволяет на примере структур типа «карбосилановое ядро – оболочка» установить взаимосвязь «структура – свойство». Интересным представляется введение на периферию дендримеров таких элементоорганических структур, как полиэдрические карбораны.

В данной работе изучено влияние введения бор-замещенных полиэдрических карборанов в структуру карбосилановых дендримеров в качестве внешней оболочки на свойства дендримеров на примере карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций.

Для реализации поставленной задачи и получения карборансодержащих дендримеров с различной структурой карборанильной оболочки были выбраны два синтетических подхода: реакция радикально инициируемого гидротиирования и реакция каталитического гидросилилирования (рис. 1).

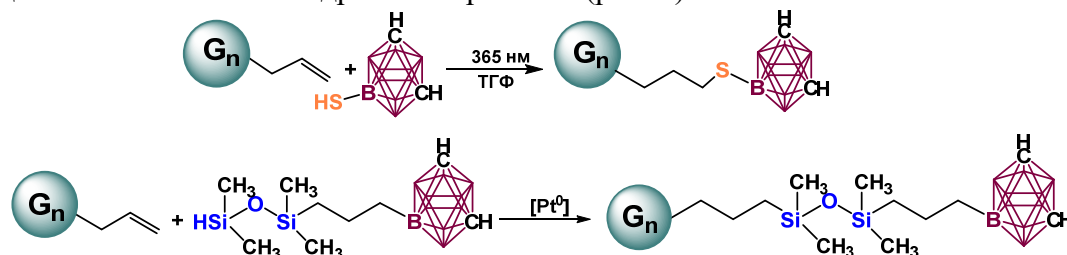


Рис. 1. Схема синтеза карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров

Так, были получены два ряда дендримеров, включающих первую, третью и пятую генерации. Физико-химические свойства синтезированных соединений были изучены такими методами, как термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамическое рассеяние света (ДРС), вискозиметрия в растворе, реометрия. Показано, что структура внешней карборанильной оболочки оказывает определяющее влияние на свойства таких гибридных дендримерных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-10178).

Получение и исследование свойств инновационных экологически чистых композиционных материалов.

И.А. Варьян^{1,2}, П.М. Тюбаева^{1,2}, А.А. Попов^{1,2},*

¹ Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва

² Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва

*e-mail: ivetta.varyan@yandex.ru

Быстрый рост населения планеты и связанный с ним непрерывный рост производства и потребления пластмасс являются серьезной проблемой, угрожающей экологической безопасности всей планеты. Мировое производство пластика стабильно росло на протяжении почти всего 20 века. В то же время анализ показывает, что около 79% объема пластиковых изделий бытового назначения не подвергаются какой-либо эффективной обработке и в конечном итоге выбрасываются на свалки или в природную среду. Таким образом, сегодня объемы отходов бытового пластика, попадающих в окружающую среду, настолько велики, что грозят глобальной экологической катастрофой в ближайшие десять десятилетий, если ничего не будет сделано для ее предотвращения. Именно поэтому проблема пластиковых отходов является одной из самых обсуждаемых проблем всего мирового сообщества.

Наиболее перспективным решением проблемы накопления пластика в окружающей среде, способным перевести современную экономику на модель развития с нулевым выбросом пластиковых отходов, является создание разлагаемых материалов, способных разлагаться на экологически чистые компоненты (например, воду, биомассу, различные газы) в природной среде. Разработка и широкое использование таких материалов позволило бы пересмотреть существующую концепцию сбора и хранения отходов, в первую очередь бытовых, которые в настоящее время просто накапливаются на специальных полигонах для длительного хранения. Утилизация таких свалок, особенно в окрестностях крупных городов, может достигать огромных размеров. Кроме того, отходы, хранящиеся на свалках, могут служить источником токсичных выбросов. Таким образом, накопление и хранение неразлагаемых отходов не только отравляет окружающую среду в непосредственной близости от свалок, но и разлагает огромные площади почвы, которые можно использовать в сельскохозяйственных или жилых целях.

В данной работе мы рассматриваем возможность решения этой проблемы путем разработки биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов и эластомеров. Добавление природного компонента (натурального каучука) в матрицу синтетического полимера (полиэтилена) приводит к значительным изменениям структуры и свойств материала. В работе обсуждаются различные аспекты смешивания полукристаллических и аморфных полимеров. Было показано, что добавка 10-50 % мас. Присоединение эластомеров к синтетическому полимеру увеличивает смачиваемость материала, несколько снижает механические свойства, существенно влияет на надмолекулярную структуру кристаллической фазы полиэтилена и инициирует микробиологическую деструкцию. В частности, в данной работе изучены приобретение, структура и свойства биоразлагаемых бинарных композитов на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука (НК). Показано, что такие композиции биоразлагаемы в почве при стандартных условиях.

Полимерные комплексы с магнитными свойствами для направленной доставки лекарственных соединений

И.В. Григорян^{1,2*}, В.В. Спиридонов², А.М. Адельянов², Ю.А. Кокищаров^{1,2}, К.В. Потапенков², И.В. Таранов¹, Г.Б. Хомутов^{1,2}, А.А. Ярославов²

¹Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

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

В работе получены и изучены новые коллоидные системы, имеющие перспективы использования в качестве носителей лекарственных соединений. Рассматриваемые коллоидные системы представляют собой полимерные комплексы на основе полиакриловой кислоты различной молекулярной массы и биогенного полиамина с наночастицами магнитного оксида железа, исследованы магнитные свойства поликомплексов с включенными магнитными наночастицами оксида железа.

Важность полученных в ходе выполнения проекта результатов обусловлена тем, что они могут составить научную основу для решения принципиальной научной проблемы биомедицинской радиоэлектроники, состоящей в разработке новых эффективных терапевтических стратегий адресной управляемой доставки лекарственных веществ в целевые области организма человека и животных, что является необходимым для прорывного развития и кардинального повышения эффективности средств и методов терапии социально-значимых заболеваний.

Молодой ученый является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС»

Зависимость оптических и реологических свойств водных суспензий монослойного оксида графена от низкотемпературного нагрева

V.B. Ломовкин^{1, 2*}, П.А. Вовкотруб^{1, 2}, М.К. Рабчинский³, Д.Ю. Столярова²

¹Московский физико-технический институт (НИУ), ИНБИКСТ

²НИЦ «Курчатовский институт»

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

*e-mail: lomovkin.vv@phystech.edu

Оксид графена (ОГ) – это двумерный слой атомов углерода, упорядоченных в гексагональную кристаллическую решетку и функционализированных кислород-содержащими группами. Возможность управления физическими и химическими свойствами ОГ благодаря изменению состава и концентрации модифицирующих групп делает перспективным применение данного наноуглеродного материала во многих областях науки и производства. Стереохимическая структура ОГ способна изменяться под действием внешних воздействий, благодаря чему возможно управлять оптическими, электрофизическими и реологическими свойствами его суспензий. Такие материалы перспективны для применения в электрохимических накопителях энергии, газоанализаторах и биосенсорах. В исследовании P.V. Kumar¹ было обнаружено, что термическая обработка при 80 °С ОГ приводит увеличению интенсивности оптического поглощения ОГ в видимом диапазоне длин волн, а также понижению удельного поверхностного сопротивления. В работах K.S. Vasu² и F. Del Giudice³ показано, что концентрация, латеральный размер частиц и степень восстановления ОГ определяют вязкоупругие свойства и динамическую вязкость водных суспензий ОГ. Основной целью данной работы является определение физических, в частности реологических, свойств водных суспензий ОГ, подвергнутых продолжительному низкотемпературному нагреву.

В настоящей работе были определены изменения свойств водных суспензий ОГ при термостатировании в течение различного времени (от 0 до 120 часов). Методами ротационной вискозиметрии определен полный спектр вязкоупругих характеристик образцов (в концентрациях от 0,8 до 0,1 масс.%). Установлено, что все образцы обладают пределом текучести и их динамическая вязкость возрастает с увеличением времени термостатирования, однако степень окисления ОГ и распределение размеров частиц суспензий сохраняется. Результаты спектрофотометрических исследований водных суспензий ОГ демонстрируют, что термостатирование приводит к ранее не отмеченным в литературе изменениям спектра оптического поглощения ОГ. В то же время, показано сохранение линейной зависимости оптической плотности ОГ от концентрации материала, что подтверждает применимость спектрофотометрического метода для анализа концентраций водных суспензий ОГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания НИЦ «Курчатовский институт» (Темплан 3ф3.1).

¹ Priyank V. Kumar and others, ‘Scalable Enhancement of Graphene Oxide Properties by Thermally Driven Phase Transformation’, *Nature Chemistry*, 6.2 (2014), 151–58.

² K. S. Vasu and others, ‘Yield Stress, Thixotropy and Shear Banding in a Dilute Aqueous Suspension of Few Layer Graphene Oxide Platelets’, *Soft Matter*, 9.25 (2013), 5874–82.

³ Francesco Del Giudice and others, ‘Filling the Gap between Transient and Steady Shear Rheology of Aqueous Graphene Oxide Dispersions’, *Rheologica Acta*, 57.4 (2018), 293–306.

Синтез MQ-сополимеров с децильными концевыми группами для повышения совместимости с карбоцепной полимерной матрицей

И.Б. Мешков¹, А.А. Селифонова^{1,2}, М.В. Миронова^{2*}

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт нефтехимического синтеза РАН

*e-mail: mvmironova@ips.ac.ru

Развитие химии кремнекислотных наполнителей неразрывно связано с синтезом новых кремнийорганических соединений – MQ-сополимеров, молекулярных силиказолов, полиорганосилесквioxанов и других кремнийорганических продуктов¹. Особый интерес исследователей в последнее время вызывают MQ-сополимеры. Эти объекты рассматриваются не только в качестве функциональных добавок, но и как перспективные усиливающие агенты². При сохранении жёсткого кремнеземного «ядра» такие соединения демонстрируют достаточно высокую совместимость с карбоцепными и силиконовыми каучуками за счёт варьирования состава периферийных групп³.

В предыдущих работах была показана возможность получения композитов на основе карбоцепных полимеров и MQ-сополимеров с метильными концевыми группами⁴. Однако совместимость таких композитов была достаточно низкой. Целью данной работы является повышение сродства MQ-смолы к полимерной матрице путём увеличения длины углеводородного заместителя в М-звене. В результате работы были синтезированы децил-содержащие MQ-сополимеры. Синтез вели путем гидролитической поликонденсации в активной среде тетраэтоксисилана с дидецилтетраметилдисилоксаном в присутствии катализатора хлористого ацетила. Схема представлена на рисунке.

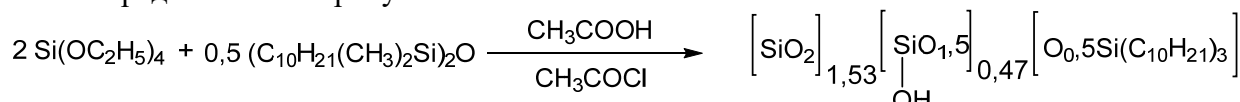


Рис. 1. Схема получения MQ-сополимера с децильными группами в М-звене.

Полученные MQ смолы были проанализированы методами ЯМР, ГПХ. Количество остаточных силанольных групп было определено путем реакции блокирования триметилхлорсиланом и составило 2,4% масс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00105).

¹ Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A. *Molecules*. 2017, **22**(10), 1768.

² Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V. at all. *Polymers*. 2021, **13**(17), 2848

³ Serenko O.A., Muzafarov A.M. *J. Polym. Sci. B*. 2016, **58** (1), 93.

⁴ Mironova M.V., Meshkov I.B., Shabeko A.A. at all. *Ineos Open*. 2020, **3**(1), 29.

Реологические и реокинетические свойства смесей на основе MQ-сополимеров с децильными концевыми группами

М.В. Миронова^{1*}, М.И. Виноградов¹, И.Б. Мешков²

¹Институт нефтехимического синтеза РАН

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: mvmironova@ips.ac.ru

MQ-сополимеры являются перспективными нанонаполнителями линейных полимерных систем. Эти молекулярные объекты сочетают в себе свойства неорганических частиц и органических соединений, что обусловлено наличием «ядра» состава SiO₂ и органической «оболочки», природу которой можно варьировать¹. Возможность управления функциональными группами позволяет совмещать неорганический наполнитель с полимерными матрицами различного химического состава².

В данной работе было изучено реологическое и реокинетическое поведение смесей на основе карбоцепного каучука – полиизопрена (НМПИ-500) и MQ-сополимера с децильными концевыми группами. Увеличение длины углеводородного заместителя в М-звене позволило повысить сродство сополимера к карбоцепной полимерной матрице.

Методами ротационной реометрии показано, что для систем, содержащих 10, 20 и 30 и масс.% MQ-смолы, кривые развития деформации при приложении напряжения сдвига имеют традиционный характер, т.е. деформация линейно возрастает во времени, и тангенс угла наклона прямых является мерой скорости сдвига. Сдвиговая вязкость по мере повышения концентрации наполнителя ожидаемо возрастает, но характер течения близок к ньютоновскому. При высокой степени наполнения для смесей проявляется аномалия вязкости (рис.1).

Анализ реокинетического поведения систем показал значительный рост модуля накопления для высоконаполненных систем, по сравнению с ненаполненной полимерной матрицей.

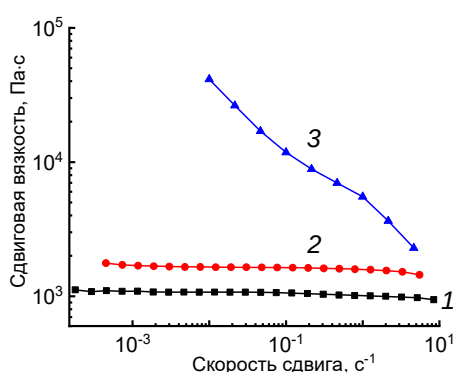


Рис. 1. Кривые течения смесей на основе полиизопрена и MQ-сополимера. Содержание наполнителя: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 40 масс.%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-23-00105).

¹ Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A. *Molecules*. 2017, **22**(10), 1768.

² Meshkov I.B. et al. *Polymers*. 2021, **13**(17), 2848

Термоморозостойкие полидиметил(метилбензил)силоксаны: синтез и свойства.

В.В. Городов^{а,б}, Е.А. Оленич^{а,б}, С.А. Миленин^{а,г}, Г.В. Черкаев^а, Д.А. Ханнин^б, М.И.

Бузин^б, А.М. Музафаров^{а,б}

^аИнститут Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

^вМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

^гФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»

E-mail: ekaterina.olenich@gmail.com

Известно, что ПДМС обладает очень низкой температурой стеклования (-123°C), что делает эти полимеры одними из самых перспективных для создания морозостойких материалов. Однако, его температура кристаллизации относительно высока (-40°C), что сильно ограничивает применение таких полимеров в низкотемпературных условиях^{1,2}, без дополнительной модификации структуры. В качестве модифицирующих звеньев могут выступать фенильные, этильные и др. группы. Модифицирующие звенья подавляют кристаллизацию, но одновременно вносят вклад в величину температуры стеклования.

В связи с этим, целью данного исследования было подавление процесса кристаллизации силоксанового каучука, не внося значительных изменений в температуру стеклования. В нашей работе в качестве модифицирующих звеньев были выбраны метилбензилсилоксановые фрагменты. Синтез вели по схеме, представленной на Рисунок 1.

Получен и исследован олигомерный ряд силоксановых сополимеров, содержащих различное содержание модифицирующих метилбензилсилоксановых звеньев. Было определено, что подавление способности каучука к кристаллизации происходит уже при содержании 3,2% мол., при этом стеклование остается на уровне -120°C .

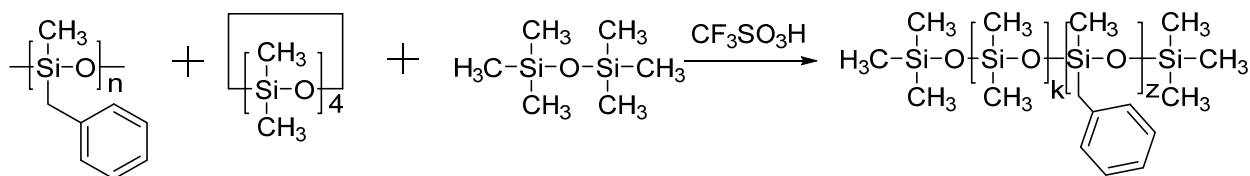


Рисунок 1 – схема получения СоПДМ(МБ)С

Работа выполнена при финансовой поддержке грант РНФ 21-73-30030

¹ Clarson S. J., Dodgson K., Semlyen J. A. // *Polymer*. – 1985. – Т. 26. – №. 6. – С. 930-934.

² Hou G., Zhou X., Li S., Jiang R., Zhang Z., Dong M., Liu J., Lu Y., Wang W., Zhang L // *Macromolecules*. 2020. № 15(53). С. 6452–6460.

Привитые сополимеры метилметакрилата на collagen как основа материалов для регенеративной медицины

Остросаблин А.Н.^{1}, Часова В.Н.¹, Валетова Н.Б.¹, Егорихина М.Н.²,
Семенычева Л.Л.¹*

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Химический факультет

²Приволжский исследовательский медицинский университет

*E-mail: ostrosablin.a@yandex.ru

Создание биodeградируемых и биосовместимых композитных структурированных материалов на основе природных полимеров для регенеративной медицины перспективно и востребовано. Лидирующие позиции в таких материалах занимает collagen. Нативный collagen имеет фибриллярную, а не трёхмерную структуру. В связи с этим синтез полимерных композитов на основе collagenа и синтетических полимеров с целью получения разветвленных и сшитых структур, обладающих биомиметическими свойствами, является важной задачей. В данной работе получены данные о химических свойствах и цитотоксичности графт-сополимеров метилметакрилата (ММА) с тресковым collagenом (ТК), полученных в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Как известно, структурными элементами collagenа являются фрагменты, содержащие гидроксильную группу. Отрыв атома водорода от указанных фрагментов приводит к образованию макрорадикалов, которые в дисперсии воды и винилового мономера, находясь в атмосфере инертного газа, способны присоединить полимерные синтетические фрагменты. В результате прививки образуется разветвленный сополимер, если обрыв цепи происходит по реакции диспропорционирования (реакция особенно характерна для ММА) или передачи цепи на полимер. Благодаря реакции обрыва полимерных цепей синтетических фрагментов путем рекомбинации, возможно образование поперечных сшивок между макромолекулами природного полимера.

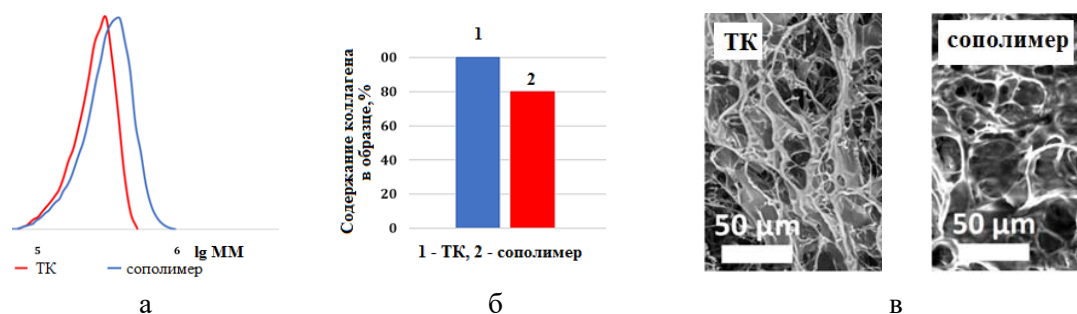


Рис. 1 Кривые ММР (а), результаты CHNS(O) анализа (б), фото СЭМ (в) сополимера ТК-ПМММА в сравнении с ТК.

Прививка ММА на collagen подтверждена метом ГПХ, элементного CHNS(O) анализа, СЭМ (рис. 1): наблюдается смещение кривых ММР (а) уменьшение содержания азота (б), более плотные контуры матрицы за счет привитых синтетических фрагментов (в) сополимера ТК-ПМММА в сравнении с ТК. Кроме того, исследование ранга цитотоксичности позволяет судить о приживаемости клеток на данном материале. Результаты исследований демонстрирует перспективный характер нового материала для регенеративной медицины.

Работа выполнена в рамках реализации программы "ПРИОРИТЕТ-2030"

Новые эпоксидно-металлосилоксановые композиции в качестве защитных покрытий

М.С. Паршина^{1,2}, А.Н. Тарасенков¹, С.И. Плетнев^{1,3}, О.А. Серенко², А.М. Музафаров^{1,2}*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

³МИРЭА - Российский технологический университет

*e-mail: maria.parshina@list.ru

В настоящее время практически все алюминиевые банки и тубы, использующиеся в пищевой и фармакологической промышленности, обрабатываются специальным защитным лаком для продления срока службы и качества хранимой в них продукции.

Защитный лак должен обладать как хорошей укрывистостью и адгезией к обрабатываемой поверхности, так и химической стойкостью, в совокупности с высокой степенью отверждения. Металлоорган(алкокси)силоксаны в ранее проведенных исследованиях зарекомендовали себя как отвердители-модификаторы эпоксидных и силоксановых композиций^{1,2}, с возможностью варьирования необходимых свойств конечного материала в зависимости от состава металлосилоксана, типа атома металла и его силоксанового обрамления, что делает такие соединения перспективными для создания защитных покрытий из металлосилоксан-эпоксидных составов.

В рамках данного исследования был проведен целый ряд испытаний систем “эпоксидная смола-металлосилоксановый отвердитель” для определения оптимального состава с точки зрения содержания отвердителя и степени отверждения, а также метода отверждения. В качестве матрицы были использованы крупнотоннажные эпоксидно-диановые смолы (производные диглицидилового эфира бисфенола-А), различающиеся содержанием эпоксидных групп. В качестве отвердителя-модификатора использовали фенилдиэтоксисилокси- и метилфенилметоксисилокси-производные металлосилоксанов, содержащие в качестве центрального атома Zr, Al, Fe. Было показано, что наиболее оптимальным с точки зрения содержания отвердителя и эффективности отверждения в предлагаемых условиях является использование неполностью силокси-замещенного фенилдиэтоксисилокси-производного Zr-силоксана при отверждении смол с массовой долей эпоксидных групп 8-22. Показано, что замена небольшого количества смолы активным разбавителем не ухудшает свойств покрытия.



Рис. 1. Пример полученного покрытия на алюминиевой подложке
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 21-73-30030).

¹ Parshina M.S. et al. *J Appl Polym Sci.* 2021, 138(36), 50918.

² Tarasenkova A.N. et al. *Polymers* 2023, **15**, 3361.

Гибридные электродные покрытия на основе полимеров дифениламин-2-карбоновой кислоты и высокопористого углерода для суперконденсаторов

В.А. Петров^{1}, С.Ж. Озкан¹, Л.И. Ткаченко², О.Н. Ефимов², Г.П. Карпачева¹*

¹Институт нефтехимического синтеза РАН

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН

*e-mail: petrov@ips.ac.ru

В связи с расширением производства переносных портативных электронных устройств очень важно создание гибких суперконденсаторов с высокими электрохимическими характеристиками.

Впервые исследовано электрохимическое поведение электродных композитных покрытий на основе полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) и активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ИК-ПАН-а) в качестве пористого N-допированного углеродного компонента в органическом литиевом электролите. Гибридные электроды представляют собой гибкие полоски из анодированной графитовой фольги (АГФ), на поверхности которых сформированы электроактивные слои из устойчивых суспензий композитов на основе ПДФАК и ИК-ПАН-а. Суспензии композитов в муравьиной кислоте впитываются поверхностью подложки, проникая в приповерхностные слои. Разрыхленная поверхность АГФ с кислородсодержащими группами обеспечивает хорошую адгезию электроактивных покрытий без каких-либо связующих и электропроводящих добавок.

Композитные материалы на основе ИК-ПАН-а с различным химическим строением полимерного компонента ПДФАК получены методом *in situ* окислительной полимеризации ДФАК в присутствии ИК-ПАН-а в 5 М H₂SO₄ (ИК-ПАН-а/ПДФАК_к) и в растворе NH₄OH с хлороформом (ИК-ПАН-а/ПДФАК_ш)¹. Композиты ИК-ПАН-а/ПДФАК подвергались ИК-нагреву для получения термостойких материалов для гибридных электродных покрытий. Температуру ИК-нагрева определяли по данным ТГА для предотвращения деструкции полимерной цепи.

Использование гибких полосок АГФ в качестве токоотвода приводит к значительному повышению электрохимической емкости и стабильности покрытий. Удельная емкость гибридных электродов зависит от способа получения композитов. Для АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_к и АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_ш, удельные поверхностные емкости C_s составляют 0.129 и 0.135 Ф·см⁻², соответственно, в органическом электролите в 1М LiClO₄ в пропиленкарбонате. Удельная весовая емкость C_w электроактивного покрытия на АГФ для композита, полученного в щелочной среде, достигает 461, 367, 261 Ф·г⁻¹ при токах заряда-разряда 0.5, 1.5, 3.0 мА·см⁻², соответственно. Основной вклад в емкость вносит зарядение двойного электрического слоя. При ИК-нагреве композитов емкости C_s покрытий ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ик} на АГФ падают на 16 и 17% в сравнении с исходными композитами. Уплотнение образца вследствие дегидрирования и частичного удаления карбоксильных групп приводит к уменьшению площади поверхности и количества пор для проникновения электролита и, как следствие, снижению емкостных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-00444).

¹ Ozkan S.Zh., Petrov V.A., Efimov M.N.; Vasilev A.A., Muratov D.G., Sadovnikov A.A., Bondarenko G.N., Karpacheva G.P. *Polymers* 2023, **15**(2), 441.

Синтез функциональных медьсилоксанов и исследование их отверждающей способности относительно эпоксидной смолы

С.И. Плетнев^{1,2}, А.Н. Тарасенков², М.С. Паришина^{2,3}, Евтушенко Ю.М.², А.М. Музафаров^{2,3}*

¹МИРЭА - Российский технологический университет

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

³Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: pletnyov.semeon@yandex.ru

Эпоксидные смолы представляют собой важный класс полимерных материалов и применяются во многих сферах деятельности – от изготовления мебели и конструкционных материалов до микроэлектроники и других высокотехнологичных отраслей. Несмотря на востребованность и высокую степень исследования таких материалов, по-прежнему является актуальным поиск новых методов отверждения эпоксидных смол и модификации композиций на их основе. Ранее с ИСПМ РАН был продемонстрирован новый подход к получению металлосилоксан-эпоксидных нано-композитов, где в качестве отвердителя используются функциональные металлоалкоксисилоксаны. При этом сам отвердитель может формировать свою собственную органо-неорганическую сетку в материале в зависимости от содержания и, как следствие, влиять на его конечные свойства. При этом немаловажную роль играет выбор центрального атома металла в структуре отвердителя.

Ранее был изучен процесс отверждения в присутствии атомов Al, Fe, Zr¹. Целью данной работы является исследование возможности отверждения эпоксидных смол функциональными медьсилоксанами и введение медьоксидной компоненты в структуру эпоксидного материала. Для этого был осуществлен синтез ряда функциональных медьсилоксанов, различающихся по составу. Для реализации этого использовали ранее разработанный подход получения металлосилоксанов путем взаимодействия хлорида соответствующего металла (в данном случае хлорида меди (II)) с солями Реброва – функциональными силанолятами натрия (рис.1).

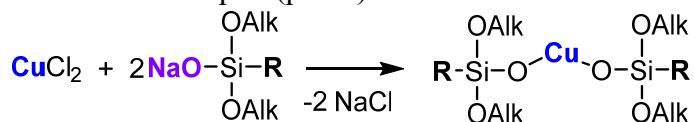


Рис. 1. Схема получения медьсилоксанов.

В ходе работы выявлены оптимальные условия проведения процесса и синтезированы функциональные фенил-/винилсилильное, тиоэфирсодержащее, азотсодержащие производные медьсилоксанов. Проведена оценка каталитической активности полученных соединений относительно отверждения крупнотоннажной смолы KER-828 (диглицидиловый эфир бисфенола-А), однородности получаемых композитов, а также возможности использования медьсилоксанов в качестве добавки для металлосилоксан-эпоксидных композиций. Также проведена оценка огнезащитных свойств композиций при наличии в них медьсилоксановой компоненты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-30030).

¹ Parshina M.S. et al. *J.Appl.Polym.Sci.* 2021, **138**(36), 50918.

Синтез новых аннелированных олигомеров донорно-акцепторного строения

Л.А. Полетавкина^{1*}, И.В. Дядищев¹, А.В. Бакиров¹, Е.А. Свидченко¹, С.М. Перегудова¹,
Ю.Н. Лупонос¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
*e-mail: l.poletavkina@ispm.ru

Органические полупроводники активно разрабатываются и исследуются, давая перспективы развития многих современных областей науки и техники. Перед непосредственным синтезом новых материалов крайне важно продумать структуру, поскольку от нее будут зависеть не только проводящие и электрохимические свойства будущих соединений, но и их растворимость, способность к определенным видам упаковки в кристалле, что влияет на подвижность зарядов и важно при создании устройств¹.

Соединения, структура которых представлена сочетанием электронно-донорных (Д) и электронно-акцепторных (А) частей (Д-А), являются весьма интересными, поскольку варьирование различных по природе и силе донорных и акцепторных единиц в структуре и их пространственного расположения делает возможным контролировать в широком диапазоне молекулярные энергетические уровни, добиваясь нужных свойств². Особо интересны органические молекулы, состоящие из конденсированных гетероароматических звеньев. Поскольку жесткая структура таких соединений обеспечивает π -сопряжение с хорошей проводимостью, высокую устойчивость к окислению и плотную молекулярную упаковку³.

В работе будет представлен ряд полупроводниковых олигомеров Д-А структуры (рис. 1.), которые в своей основе имеют донорные гетероароматические звенья и акцепторные функциональные группы, соединенные между собой π -спейсерами.

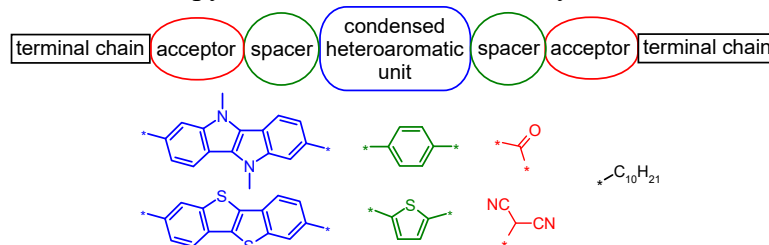


Рис. 1. Общая схема структуры олигомеров

Будут представлены: схемы синтеза; результаты исследований электрохимических, оптических и термических свойств, фазового поведения веществ. А также выявлены и показаны взаимосвязи между структурой и свойствами данных соединения, как смена звеньев отражается на конечных свойствах. Планируется оценить перспективы применения полученных веществ в различных областях органической электроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FFSM-2021-0005).

¹ Bronstein H., Nielsen C.B., Schroeder B.C., McCulloch I. *Nature Reviews Chemistry*. 2020, **4**, 66-77.

² Toshiki H., Takehiko M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, **24**, 9770-9806.

³ Zhang W., Liu Y., Yu G. *Advanced Materials*. 2014, **26**, 6898-6904.

Получение частиц триблок-сополимера N-изопропилакриламида и акриловой кислоты в водной среде

Д.А. Пономарева^{1}, Е.А. Реут¹, Е.В. Силантьева¹, Н.С. Серхачева¹, Н.А. Лобанова¹, Н.И. Прокопов¹, Е.В. Черникова²*

¹МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

² Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

*e-mail: d89169750510@yandex.ru

В последнее время все чаще амфифильные блок-сополимеры используют для получения частиц, которые могут служить для разных областей применения, в том числе для создания наноконтейнеров для биомедицины. Например, среди таких блок-сополимеров могут применяться сополимеры, имеющие в составе термочувствительный блок поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ) и pH-чувствительный блок полиакриловой кислоты (ПАК)¹.

Блок-сополимер получали полимеризацией с обратимой передачей цепи под действием дибензилтретиокарбоната в 1,4-диоксане, иницируемой динитрилом азоизомасляной кислоты. Сначала проводили полимеризацию N-изопропилакриламида, далее полимеризовали акриловую кислоту. В результате получен триблок-сополимер ПНИПАМ-блок-ПАК-блок-ПНИПАМ с третиокарбонатной группой внутри цепи ($M_n \sim 14300$, $M_w/M_n \sim 1.25$). Так как блок ПНИПАМ более гидрофобен по сравнению с ПАК, то предполагаем, что в водной среде блок-сополимер будет формировать частицы с морфологией «ядро-корона», причем роль ядра будут выполнять цепи ПНИПАМ, а роль короны – ПАК.

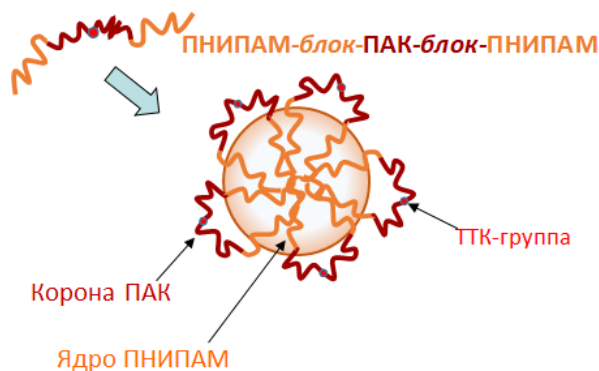


Рис. 1. Схема частицы триблок-сополимера ПНИПАМ-блок-ПАК-блок-ПНИПАМ

Методом динамического рассеяния света показано, что в воде при 25 °C и pH = 7 частицы сополимера представляют собой агрегаты со средним диаметром 110 нм. Путем изменения pH, температуры или введением каких-либо добавок поведением таких частиц можно легко управлять. Например, можно использовать NaCl, ионы Na^+ экранируют электростатические взаимодействия карбоксильных групп ПАК. При добавлении водного раствора NaCl (0.1 М) наблюдали резкое уменьшение диаметра до 15 нм. Применение NaCl в качестве инструмента управления размером частиц также удобно и для потенциального применения триблок-сополимера в биомедицине.

¹ Dai Y., Ma P., Cheng, Z., Kang X., Zhang, X., Hou Z., Li C., Yang D., Zhai X., Lin J. *ACS Nano*. 2012, 6, 3327-3338.

Биосовместимые материалы на основе полилактида с контролируемым сроком выделения лекарств

В.В. Поцелеев^{1,2}, Е.С. Трофимчук¹, С.А. Успенский²*

¹Московский Государственный Университет, Химический факультет

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: vladislav.potselev@chemistry.msu.ru

Актуальной проблемой современной медицины является разработка материалов, содержащих лекарство и способных выделять его в организме в течение определенного количества времени. Такой материал должен быть нетоксичным, биосовместимым, биоразлагаемым и биоактивным. К матрице, удовлетворяющей перечисленным требованиям, можно отнести биоразлагаемый полимер полилактид (ПЛ).

Деформация полимеров по механизму крейзинга позволяет получать нанопористые материалы, которые можно заполнять различными добавками, такими как фосфаты кальция, антисептики (бриллиантовый зеленый и другие) или иными низкомолекулярными соединениями. Метод крейзинга заключается в одноосной деформации полимерного материала в адсорбционно-активной среде (водно-этанольные растворы в случае полилактида¹) и образованием высокопористой (около 40 об%) структуры с размерами пор около 15-20 нм.

Целью данной работы являлось разработка методики создания биоактивных нанокompозитных материалов на основе полилактида и различных добавок (фосфаты кальция и магния, бриллиантовый зеленый, соединения золота) и изучение полученных композитов методами электронной микроскопии, спектроскопии и др. Также в работе изучается кинетика выделения перечисленных выше добавок из нанокompозитов. Подобные материалы могут найти свое применение для антибактериального саморассасывающегося шовного материала, носителей для лекарственных препаратов, в том числе для фотон-захватной терапии.

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

¹ Е. Trofimchuk. / Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials. Mend Comm. — 2020. — № 30. — p. 171-173

Векторизованные наночастицы на основе блок-сополимеров полилактида для адресной доставки доцетаксела

Ю.А. Пучкова^{1,2*}, В.Г. Шуватова¹, Н.Г. Седуш^{1,2}, С.Н. Чвалун^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

*e-mail: puchkova.yuliia@gmail.com

В настоящее время исследования в области наномедицины направлены на разработку новых стратегий и совершенствование существующих для диагностики и терапии различных заболеваний, в первую очередь химиотерапии. Для повышения селективности действия противораковых препаратов перспективны биоразлагаемые полимерные частицы-носители с размерами менее 100 нм и имеющие на поверхности лиганды, способные к специфическому связыванию с рецепторами^{1,2}. Поскольку для многих видов раковых опухолей человека характерна сверхэкспрессия фолатного рецептора на поверхности клеток, в качестве нацеливающего лиганда активно используют фолиевую кислоту. Связывание фолиевой кислоты, расположенной на поверхности носителя, с мембранным рецептором обеспечивает не только селективное накопление частиц, но и повышенное проникновение в опухолевые клетки за счет взаимодействия «лиганд-рецептор» с последующим высвобождением препарата внутри клетки³. Среди различных методик модификации носителей фолиевой кислотой одной из наиболее эффективных является получение наночастиц на основе самоорганизующихся амфифильных сополимеров поли(этиленгликоль)-блок-поли(лактид), конъюгированных с фолиевой кислотой FA-PEG₁₁₃-b-PLA_n. Однако ковалентное присоединение вносит существенные изменения в методику синтеза таких соединений, а также может оказывать влияние на их самоорганизацию в водной среде.

В данной работе были синтезированы конъюгаты FA-PEG₁₁₃-b-PLA_n и проведено сравнение физико-химических характеристик, цитотоксической активности и эффективности накопления клетками векторизованных частиц на их основе с невекторизованными аналогами. В три стадии получены конъюгаты FA-PEG₁₁₃-b-PLA_n с длиной полилактидного блока 14 и 35 мономерных звеньев. Структура промежуточных соединений и финальных конъюгатов подтверждена методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Водные суспензии векторизованных частиц на основе FA-PEG₁₁₃-b-PLA_n, содержащих противораковый препарат доцетаксел, получали методом наноосаждения. Показано, что наночастицы имеют сферическую форму и средний диаметр 25-30 нм, дзета-потенциалом -10 мВ и содержание доцетаксела 4.5 вес. %. В экспериментах *in vitro* на различных линиях клеток наблюдалось увеличение цитотоксической активности векторизованной наносомальной формы доцетаксела по сравнению как с немодифицированным наносомальным вариантом, так и со свободным препаратом. Накопление векторизованных наночастиц опухолевыми клетками линии HeLa было в 3 раза больше по сравнению с наночастицами без модификации. Полученные результаты качественно и количественно подтверждают ковалентное связывание фолиевой кислоты по γ-карбоксильной группе и сохранение свойств векторной молекулы при данной методике получения частиц для эффективного нацеливания на опухолевые клетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-73-10079-П).

¹Kang H., et al. *Adv. Healthc. Mater.* 2020, **9**(1), e1901223.

²Sahranavard M., et al. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 2021, **131**, 112529.

³Serpe L., et al. *Pharmgenomics Pers. Med.* 2014, **7**, 31-42.

Модификация вторичного сырья путём введения малых добавок.

М.Д. Рагушина^{1,2}, Е.В. Калугина²*

¹ФГБОУ ВО «РТУ МИРЭА», ИТХТ им. М.В. Ломоносова

²ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»

*e-mail: mariya.ragushina@polyplastic.ru

Применение вторичного полимерного сырья для создания полимерных композиционных материалов, используемых в различных областях (строительство, упаковка, автомобилестроение, электроника и др.) с каждым годом становится актуальнее. Однако создание нового материала на вторичном сырье приводит к большому числу трудностей. Предварительная деструкция за счет старения/окисления приводит к изменению структуры и морфологии (изменение молекулярной массы: деструкция, разветвление, сшивка; изменение реологии расплава и механических свойств; содержание карбонильных групп, гидропероксидов, концентрация двойных связей, посткристаллизация, растрескивание и т.п.).

В связи с чем целью данной работы было оценить влияние двух видов добавок на реологические и физико-механические свойства вторичного сырья и определить возможность получения композиции, не уступающей первичному сырью по свойствам. Были выбраны 2 регранулята ПЭВП, различающиеся ПТР (1,6 и 3,8 г/10мин) и добавки: производные бисмалеимида и полиолефиновый эластомер. Получение модифицированных композиций вторичного полиэтилена осуществляли методом экструзии на лабораторном двухшнековом экструдере (L/D=40 мм, Dш=11 мм), температурный режим экструзии 190/210/220/220/225/225/230/230°C. Изучение реологических характеристик проводили методом вискозиметрии на ротационном вискозиметре при 190°C в диапазоне скоростей сдвига от 0,02 до 600 1/с; показатель текучести расплава измеряли согласно ГОСТ 11645 при 190°C, 5кг на ручном пластометре. Физико-механические свойства оценивали на испытательной разрывной машине согласно ГОСТ 11262 (образцы-лопатки тип 1, вырубленные из прессованной пластины $\delta=1$ мм, скорость испытания 50мм/мин).

Анализ полученных результатов показал, что введение добавки производной бисмалеимида снижает ПТР относительно исходного показателя сырья на 30-40%. При этом анализ кривых вязкости модифицированных регранулятов показывает повышение на порядок вязкости при низких скоростях сдвига (0,02-1,28с⁻¹), физико-механические же показатели остаются практически неизменными (модуль упругости и предел текучести композиций снизились на 2-6%, относительное удлинение при разрыве увеличилось в 1,5 раза, что может быть связано с повторным смешением композиции). Введение же полиолефинового эластомера в регранулят ПЭВП приводит к увеличению ПТР до 25%, при этом кривые вязкости модифицированного и исходного материалов идентичны, прочностные показатели модифицированных регранулятов заметно не изменились (модуль упругости и предел текучести снизились на 10%). Оценка введения различных антиоксидантов в регрануляты ПЭВП показала, что добавление до 0,2% фенольных стабилизаторов и фосфитов позволяет увеличивать время окислительной индукции материала с 2 до 30 минут. Результаты исследований показали, что использование различных стабилизирующих добавок позволяет варьировать ПТР регранулята под необходимую задачу (повышать/понижать), повышать эластичность вторичного материала, не изменяя прочностные свойства и увеличивать стойкость композиции к термоокислительной деструкции, что позволяет использовать модифицированное вторичное сырье для изготовления изделий под различные применения.

Модификация нефтеполимерных смол с помощью реакции гидротииолирования

А.К. Ратников^{1,2,3}, И.Н. Крижановский^{1,3}, М.Н. Темников^{1,3}, И.С. Мельчаков⁴, А.О. Ковалев⁵, А.М. Музафаров^{1,6}.*

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

² Московский физико-технический институт

³ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

⁵ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

⁶ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: ratnikovak147@yandex.ru

Наиболее распространенный способ защиты металлов и сплавов от коррозии – нанесение защитных лакокрасочных покрытий. В качестве сырья для ЛКМ могут использоваться нефтеполимерные смолы (НПС) – продукты полимеризации жидких отходов пиролиза. Нефтеполимерные смолы имеют ряд недостатков, таких как плохая цветность, слабая адгезия к защищаемым металлическим поверхностям, низкие механические характеристики. При этом основными их достоинствами являются низкая цена и возможность модификации по двойным связям¹. Покрытия на основе кремнийорганических соединений отличаются хорошей адгезией к защищаемой поверхности, их активно применяют для защиты от коррозии². В рамках данной работы исследовалась возможность модификации НПС с помощью реакции гидротииолирования. В качестве модификатора использовался коммерчески доступный меркаптопропилтриметоксисилан. В рамках данной работы удалось успешно модифицировать ароматическую НПС (С9), была отработана и оптимизирована методика модификации.

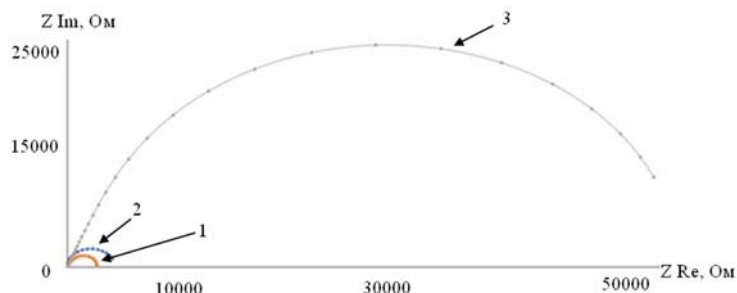


Рис. 1. Импедансная спектроскопия поверхности сплава АМг-6. 1 – без покрытия, 2 – покрытый немодифицированной смолой, 3 – покрытый модифицированной смолой

Для оценки влияния модификации на свойства полученной смолы методом импедансной спектроскопии были исследованы антикоррозионные свойства. Отмечен положительный эффект модификации, защитная способность модифицированного покрытия в несколько раз превосходит защитную способность немодифицированного. Поверхность покрытий исследовали с помощью микроскопа и дополнительно подтвердили улучшение покрывных свойств.

Работа поддержана Грантом Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТГПУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030» № 073-03-2023-030/2.

¹ Lujun Y. et al. Two-Stage Hydrogenation Modification of C 9 Petroleum Catalysts in Series // *China Pet. Process. Petrochemical Technol.* 2012. **14**(3), 83–89.

² M.A. Petrunin, N.A. Gladkikh, M.A. Maleeva, L.B. Maksaeva and T.A. Yurasova. The use of organosilanes to inhibit metal corrosion. A review. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**(4).

Радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP) и гидросилилирование как методы синтеза полимерных щеток с боковыми полидиэтилсилоксановыми цепями

В.К. Ревенко^{1}, А.А. Селифонова¹, М.А. Обрезкова¹, А.М. Музафаров^{1,2}*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: viktoriarevenko99@mail.ru

В последние годы полимерные щетки стали объектом пристального теоретического и экспериментального изучения [1]. Такой повышенный интерес связан с тем, что данные соединения обладают исключительными свойствами, например, сверхмягкость и низкая вязкость [2], ввиду чего имеют большое значение как с научной, так и практической точек зрения [3]. Известны три основных способа синтеза полимерных щеток, а именно, методы «прививка к», «прививка от» и «прививка через» [4].

Гибридные органо-неорганические полимеры, такие как полидиорганосилоксаны, представляют собой гибкие неполярные макромолекулы с симметрично размещенными органическими боковыми цепями [5]. Среди их числа стоит отметить полидиэтилсилоксан (ПДЭС), выделяющийся благодаря самой низкой температуре стеклования ($T_g = -140^\circ\text{C}$) [6] и демонстрирующий сложное фазовое поведение [7].

В данной работе рассматриваются методы синтеза полимерных щеток с боковыми ПДЭС цепями методами гидросилилирования (1) и ATRP (2) (рис. 1).

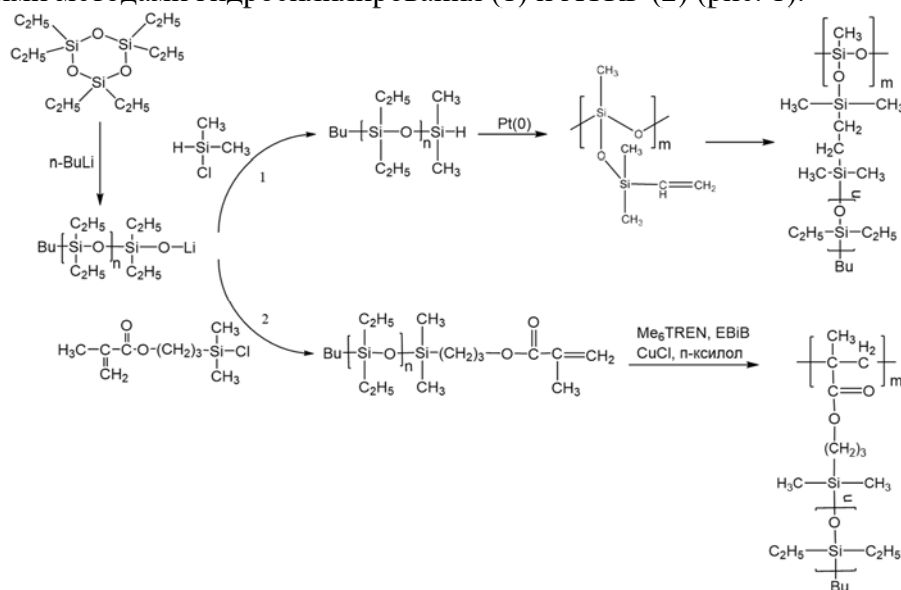


Рис.1. Общая схема получения полимерных щеток

¹ S. Bolisetty, S. Rosenfeldt, C. N. Rochette, L. Harnau, P. Lindner, Y. Xu, A.H.E. Müller, M. Ballauff. *Colloid and Polymer Science*, 2008, **287**, 129–138.

² K. J. Bichler, B. Jakobi, V. G. Sakai, A. Klapproth, R. A. Mole, G. J. Schneider. *Macromolecules*, 2020, **53**, 9553 – 9562.

³ S. A. Egorov. *Soft Matter*, 2012, **8**, 3971–3979.

⁴ Y. Yan, Y. Shi, W. Zhu, Y. Chen. *Polymer*, 2013, **54**, 5634–5642.

⁵ H. Kimura, S. Kanesaka, S. Kuroki, I. Ando, A. Asano, H. Kurosu. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2005, **43**, 209–216.

⁶ A. Zlatanovic, D. Radojicic, X. Wan, J. M. Messman, P. R. Dvornic. *Macromolecules*, 2017, **50**, 3532–3543.

⁷ R. C. Hedden, C. Cohen. *Polymer*, 2000, **41**, 6975–6979.

Конформационные свойства макромолекул блок-сополимеров поли-2-алкил-5,6-дигидрооксазинов

А.П. Филиппов, Т.Ю. Кирилэ, С.В. Родченко*, А.В. Смирнова, Н.Д. Козина, А.В. Теньковцев

Институт высокомолекулярных соединений РАН

*e-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

Особое место среди термочувствительных полимеров занимают псевдо-полипептоиды, которые благодаря биосовместимости и стабильности в биологических средах имеют хорошие перспективы применения в медицинских приложениях, например, для создания систем доставки биологически активных веществ к пораженным тканям. Целью работы являлось установление влияния строения и архитектуры блок-сополимеров поли-2-этил-5,6-дигидрооксазина (ПЭОЗин) с поли-2-изопропил-5,6-дигидрооксазином (ПИПОЗин) на их поведение в разбавленных растворах. Использованы методы гель-проникающей хроматографии, рассеяния света, вискозиметрии и рефрактометрии. Исследования проведены в органических растворителях, в которых отсутствовали ассоциативные явления. В таблице 1 приведены значения молекулярных масс M_w , коэффициента полидисперсности $\bar{D}$, инкремента показателя преломления dn/dc , гидродинамического радиуса R_{h-D} и характеристической вязкости $[\eta]$.

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованных сополимеров

Образец	M_w , г·моль ⁻¹	$\bar{D}$	dn/dc , см ³ ·г ⁻¹	R_{h-D} , нм	$[\eta]$, см ³ ·г ⁻¹
1	2300	1.44	0.157	1.3	8.8
2	3600	1.86	0.148	1.6	10.0

При фиксированной молекулярной массе значения характеристической вязкости $[\eta]$ и гидродинамического радиуса R_{h-D} слабо отличаются от $[\eta]$ и R_{h-D} для поли-2-этил-5,6-дигидрооксазина¹, поли-2-метил- и поли-2-этил-2-оксазолинов^{2,3}. Указанные псевдо-полипептоиды являются типичными гибкоцепными полимерами с длиной сегмента Куна от 1.4 до 2.1 нм. Можно предположить, что близкую равновесную жесткость имеют и изученные ПЭОЗин-блок-ПИПОЗин.

О гибкоцепном характере сополимеров ПЭОЗин-блок-ПИПОЗин также свидетельствуют значения гидродинамического инварианта A_0 . Для обоих образцов $A_0 = (3.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹моль^{-1/3}, что хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими величинами $A_0 = 3.2 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹моль^{-1/3} для гибкоцепных полимеров, и заметно меньше значений A_0 для жесткоцепных полимеров⁴.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00205, <https://rscf.ru/project/23-13-00205/>

1. Smirnova A., Kirila T., Blokhin A. et al. *Europ. Polym. J.* 2021, **156**, 110637.
2. Grube M., Leiske M.N., Schubert U.S., Nischang I. *Macromolecules*. 2018, **51**(5), 1905-1916.
3. Gubarev A.S., Monnery B.D., Lezov A.A. et al. *Polym. Chem.* 2018, **9**(17), 2232-2237.
4. Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1984, **22**, 3447-3486.

Биополимерные волокна мицелия грибов в качестве волокнистой матрицы для получения композитных материалов с фазовым переходом

А.Р. Сайфутдинова^{1}, М.А. Ракитина¹, К.А. Чередниченко¹, В.Н. Дубинич, К.А. Бардина, Д.В. Воронин¹*

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,
кафедра физической и коллоидной химии

*e-mail: sayfutdinova.a@gubkin.ru

Разработка новых энергоэффективных материалов для снижения энергопотерь и оптимизации энергопотребления является одним из основных направлений в современном материаловедении. Материалы с фазовым переходом (ФПМ) привлекательны своей возможностью накапливать и отдавать тепловую энергию в виде скрытой теплоты фазовых переходов при циклах плавления и кристаллизации и, таким образом, могут применяться для решения проблем нерационального использования тепловой энергии. Органические ФПМ, такие как жирные кислоты и парафины, активно используются в качестве функциональных добавок. Однако их существенным недостатком является нестабильность формы в жидком состоянии, что требует их осаждения на носитель¹. В этой связи получение стабильных по форме термоаккумулирующих композитных материалов является важной задачей. В качестве носителя ФПМ перспективно использовать природные волокнистые материалы, к примеру мицелий высших грибов. Мицелий грибов представляет собой саморастущий организм, состоящий из биополимерных волокон - гифов, которые, переплетаясь между собой, образуют пространственно-сшитую структуру² удобную для осаждения на ее поверхности различных веществ.

В данной работе проводилось получение композитных материалов с фазовым переходом, в которых в качестве носителя выступали волокна мицелия гриба *T.Hirsuta*. Выращивание мицелия проводилось методом жидкофазного поверхностного культивирования в статических условиях в течение двух недель. Сформированный в жидкой питательной среде мицелий представлял собой волокна с узким распределением диаметров по размерам. Получение композитного материала проводилось путем пропитки измельченных волокон мицелия расплавом стеариновой кислоты и эйкозана. Для получения материалов с наилучшими свойствами варьировалось соотношение ФПМ/носитель. Состав материалов и морфология исследовались с помощью ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии. Функциональные свойства полученных материалов исследовались с помощью термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что волокна на основе мицелия не препятствуют фазовым переходам адсорбированных ФПМ. Полученные композитные материалы на основе волокон мицелия и ФПМ эффективно накапливают и отдают энергию за счет фазовых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (тема № FSZE 2022-0001 «Функциональные композиты на основе фазово-переходных материалов для энергосберегающих покрытий с активной терморегуляцией»)

¹ Aftlab W., Usman A., Shi J., Yuan K., Qin M., Zou R. *Energy Env. Sci.* 2021, **14**(8), 4268-4291.

² Islam M.R., Tudryn G., Bucinell R., Schadler L., Picu R.C. *Sci. Rep.*, 2017, **4**, 13070.

Применение редокс-активных микрогелей в электрохимических источниках тока.

Р.А. Самоделкин¹, А.В. Сергеев¹*

¹ ФИЦ ХФ РАН, Лаборатория электрохимических источников тока

*e-mail: samodelkinatl@mail.ru

Микрогели представляют собой высокомолекулярные вещества, сшитые в виде объёмных сеток. Огромным преимуществом микрогелей является их высокий отклик к условиям окружающей среды: температура, ионная сила, pH. Из-за этого они могут являться носителями функциональных групп, а это открывает существенные возможности: микрогели могут выступать как доставщики лекарств, катализаторы, индикаторы температуры и кислотности. Проточные батареи являются перспективными источниками хранения энергии, которые могут конкурировать с литий-ионными аккумуляторами. Однако они обладают рядом недостатков: имеют в составе электролита токсичные вещества, а также дорогостоящую ионообменную мембрану. Использование микрогелей, модифицированных редокс-активными функциональными группами (например, ТЕМПО), поможет решить обе проблемы и более того обеспечит малую вязкость при высокой объёмной концентрации.

Мы выполнили крупозернистое моделирование микрогеля, модифицированного редокс-активными функциональными группами, и затем исследовали движение зарядов по микрогелю. Были построены графики среднеквадратичного отклонения от времени, с их помощью был определён коэффициент диффузии заряда, а также была получена зависимость коэффициента диффузии от степени набухания микрогеля, которая регулировалась радиусом обрезки в потенциале Леннарда-Джонса. Было получено характерное время распространения заряда по микрогелю и получены соответствующие графики.

Синтез молекулярных щеток с боковыми полидиметилсилоксановыми цепями

А.А. Селифонова^{1}, В.К. Ревенко¹, М.А. Обрезкова¹, К.А. Безлепкина¹, П.Д. Шкинёв¹,
А.М. Музафаров^{1,2}*

¹ Институт синтетических полимерных материалов РАН

² Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: alina-selifonova@mail.ru

Значительные успехи в области науки о полимерах были достигнуты за последние десятилетия. Результатом этих достижений стало появление новых материалов с уникальными свойствами. В качестве основы этих материалов могут быть использованы молекулярные щетки, которые могут быть получены по одному из методов: «прививка от», «прививка через» и «прививка к». При этом, каждый из них имеет свои недостатки. Согласно литературным данным, значительная часть синтезированных молекулярных щеток с органической или смешанной природой основной и боковых цепей. Мы же предлагаем объединить уникальные свойства силоксановой природы и щеточной архитектуры. В данной работе мы представляем синтез чисто силоксановых молекулярных щеток. Для его осуществления был выбран метод «прививки к» с использованием «клик-химии» (рис. 1). Ранее такой подход был использован для получения молекулярных щеток органической природы¹. В качестве полифункциональной матрицы была использована силоксановая матрица с боковыми азидопропильными функциональными группами, которая была получена в группе Сергея Миленина².

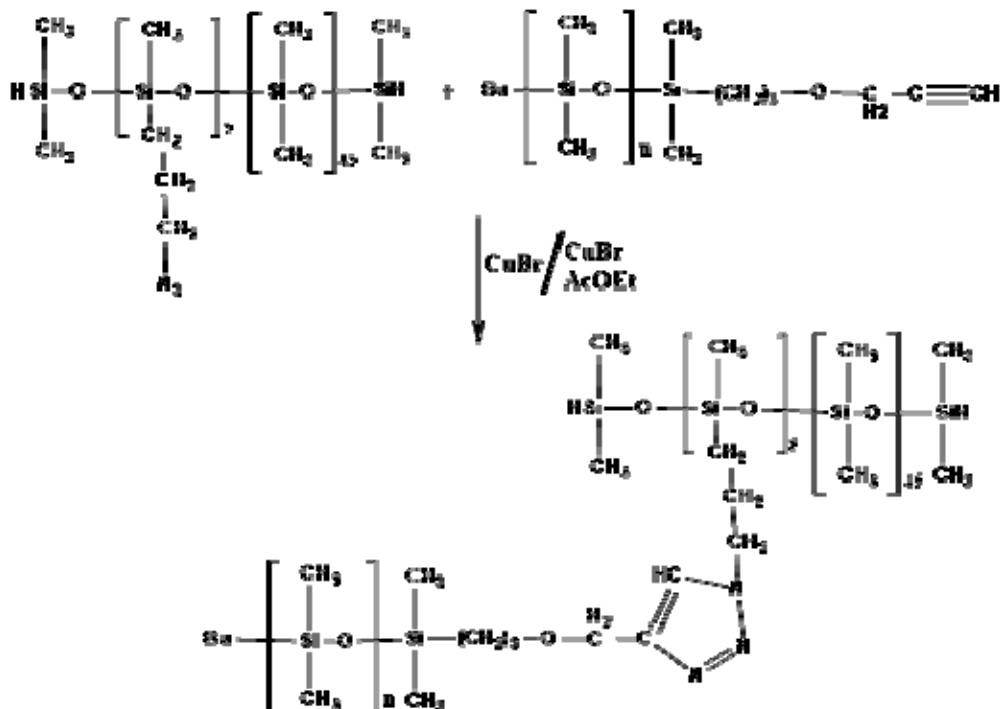


Рис. 1. Схема синтеза полимерной щетки методом «прививка к» с использованием «клик-реакции»

¹ D. Fournier, F. Du Prez. *Macromolecules*. 2008, **41**(13), 4622-4630.

² S. A. Milenin, F. V. Drozdov, K. A. Bezlepkina, V. Yu. Majorov, A. M. Muzafarov. *Macromolecules*. 2021, **54**(6), 2921–2935.

Влияние состава и концентрации блок-сополимеров ПЛА-ПЭГ-ПЛА на реологию гидрогелей на их основе

А.С. Семкина^{1,2}, Ю.Д. Загоскин², Н.М. Кузнецов², С.Н. Чвалун^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

*e-mail: anya.semkina.97@bk.ru

Гидрогели на основе амфифильных блок-сополимеров полиэтиленгликоля (ПЭГ) и биоразлагаемого полиэфира, полилактида (ПЛА), перспективны в качестве биочернил для трехмерной биопечати. Это возможно благодаря их золь-гель переходу при изменении температуры, схожими физико-механическими свойствами с нативными тканями и способности гелей обеспечивать жизнеспособную среду для адгезии, роста и пролиферации живых клеток. Помимо золь-гель перехода, температура которого зависит от состава, молекулярно-массовых характеристик и концентрации сополимеров, такие системы обладают тиксотропией – способностью уменьшать вязкость при сдвиге и восстанавливать структуру после печати.

Целью данной работы было изучение золь-гель перехода физических гидрогелей на основе амфифильных тройных блок-сополимеров ПЛА-ПЭГ-ПЛА различного состава. Была получена серия тройных блок-сополимеров со степенью полимеризации ПЭГ – 104 и степени полимеризации поли-D,L-лактидного блока – 11, 18 и 25. Для изучения золь-гель перехода гидрогелей были проведены тесты по «переворачиванию виалов» и реологические испытания на ротационном реометре Anton Paar Physics MCR-502 (со встроенной системой Пельтье).

На первом этапе проводили температурные испытания образцов гидрогелей. Во всех случаях в начале испытания значения модуля накоплений (G') превышали значения модуля потерь (G''), что свидетельствует о сшитой гидрогелевой сетке. Далее при увеличении температуры наблюдается падение значений модулей G' и G'' и их пересечение, где система переходит из состояния геля в текучее. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению значений модулей. Таким образом, при увеличении температуры в системе наблюдаются один переход гель-золь.

Получены графики течения, где кривые всех образцов демонстрируют линейное снижение вязкости с увеличением скорости сдвига, что указывает на их истончение при сдвиге. А также изучена возможность восстановления структуры после прикладывания напряжения. При низкой деформации (1%) G' выше, чем G'' , что свидетельствует об упругом состоянии гидрогелей, тогда как резкое падение модуля наблюдалось в случае высокой деформации 100%. Таким образом, гидрогели обладают тиксотропным поведением при 25 °С, что делает их перспективным материалом для биочернил при экструзионной биопечати.

Исследование выполнено за счет средств госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Структурно-конформационные свойства и термочувствительные свойства полиметилметакрилатных полимерных щеток с олиго(этиленгликоль)- блок-олиго(пропиленгликольными) боковыми цепями с ДМАПМА

*Симонова М.А.¹, Каморин Д.М.², Зеленцов М.Д.¹, Ромашева М.М.¹
Казанцев О.А.², Филиппов А.П.¹*

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург

²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород

*e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

Необходимым условием для развития персонализированной медицины является внедрение молекулярно-генетических технологий в клиническую медицину с целью профилактики, диагностики и лечения наследственных, онкологических, инфекционных и других заболеваний. Одним из приоритетных направлений является повышение эффективности противоопухолевой терапии за счет улучшения биодоступности действующего вещества с одновременным снижением токсической нагрузки на организм. Перспективным средством доставки ЛВ являются мицеллы, обладающие рядом преимуществ по сравнению с липосомами, липидами и неорганическими наночастицами. В их гидрофобном ядре удерживаются малорастворимые в воде ЛВ, которые затем высвобождаются за счет диффузии или разрушения мицелл под внешним воздействием.

Образцы полимеров на основе мономеров метокси [олиго(этиленгликоль)-блок-олиго(пропиленгликоль)] метакрилата с N-[3-(диметиламино)пропил] метакриламидом получены, методом прививки «через». Цель работы исследование методами статического, динамического рассеяния света и вискозиметрии влияния содержания звеньев N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида (от 5 до 20 процентов) на гидродинамические характеристики и термочувствительные свойства сополимеров в разбавленных растворах.

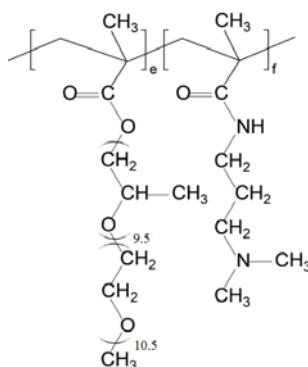


Рисунок 1. Структурная формула сополимеров.

Установлено, что все полимеры обладали термочувствительными свойствами, причем с увеличением содержания звеньев ДМАПМА температуры фазового разделения изменялись.

Изучение морфологии щеточных сополимеров с кристаллизующимися боковыми цепями

Д.А. Иванов², Л.О. Синёва^{1*}, Е.А. Никитина¹

¹Московский Государственный Университет, Химический факультет

²Московский Государственный Университет, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

*e-mail: ladasineva@mail.ru

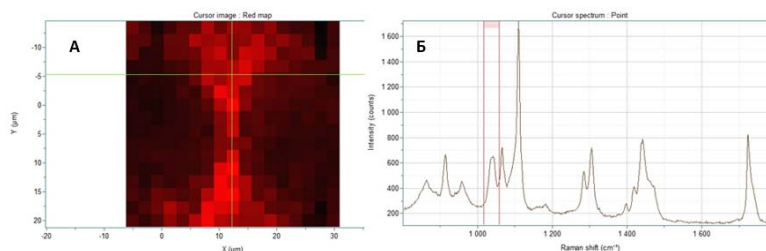
Щёточные эластомеры, полученные путем плотной прививки боковых цепей к линейному каркасу, демонстрируют широкий диапазон механических свойств с модулем Юнга наравне с живыми тканями и большие обратимые деформации за счет подавления запутывания цепей [1].

Большинство полимеров кристаллизуются из расплава или из раствора с образованием ламеллярной структуры. Кристаллические ламели, размер которых вдоль одной оси значительно превышает размер вдоль другой, называемыми фибриллами, образуют сферолиты. В процессе роста и заполнения пространства ламели могут закручиваться: именно данный факт объясняет формирование кольцевых сферолитов, какими и являются сферолиты поликапролактона, исследованные в данной работе.

В данной работе методами поляризационной оптической микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния исследована серия образцов щёточных эластомеров с боковыми цепями из поликапролактона с различной степенью полимеризации (7, 9, 11, 13 мономеров).

Размер сферолитов, определенный с помощью поляризационной оптической микроскопии, варьировался от 20 до 60 микрон, в то время как период закручивания в среднем составлял 7-9 микрон, в зависимости от степени полимеризации боковых цепей.

Исследование полученных спектров комбинационного рассеяния началось с построения карт для всех наблюдаемых пиков, однако только несколько из них дали видимый контраст в различных поляризациях. Таким образом, для последующего анализа были выбраны пики связей C-O-C и C=O. На рис. 1 А представлена карта сферолита, на которой изображена интенсивность колебаний, возбуждаемые поляризованным светом лазера Z(XX)Z, на рис. 1 Б показан спектр колебаний связи C-O-C в данной точке карты. Анализ карт и в дальнейшем расчет функции Германа из полученных спектров позволили определить, что ламели растут в радиальном направлении, основная цепь расположена перпендикулярно радиальному росту, а карбонильная связь не лежит в плоскости основной цепи, что и согласуется со строением элементарной ячейки



¹Рис. 1 (А, Б) - Колебания связи C-O-C (при поляризации Z(XX)Z)

¹ Mitchell Maw, Benjamin J. Morgan, Erfan Dashtimoghadam, Yuan Tian, Egor A. Bersenev, Alina V. Maryasevskaya, Dimitri A. Ivanov, Krzysztof Matyjaszewski, Andrey V. Dobrynin, and Sergei S. Sheiko *Macromolecules* 2022, **55**, 2940–2951

Поведение водных растворов линейных блок-сополимеров поли-2-алкил-2-оксазинов

*Смирнова А.В., Кирилэ Т.Ю., Родченко С.В., Козина Н.Д.,
Теньковцев А.В. Филиппов А.П.*

Институт высокомолекулярных соединений РАН

*e-mail: av.smirnova536@gmail.com

В условиях живой катионной полимеризации с раскрытием цикла синтезированы блок-сополимеры поли-2-этил-2-оксазина и поли-2-изопропил-2-оксазина. Термочувствительность блок-сополимеров в водных растворах изучена методами светорассеяния и турбидиметрии.

На рисунке 1 приведены зависимости температуры фазового разделения T_1 от концентрации для блок-сополимеров и ранее исследованных линейных гомополимеров поли-2-алкил-2-оксазинов¹. Для исследованных образцов удалось оценить нижнюю критическую температуру растворения (НКТР). Для обоих образцов блок-сополимеров значения T_1 и НКТР лежат между соответствующими характеристиками для гомополимеров с близкими молекулярными массами. Значения НКТР и T_1 при одинаковых концентрациях для образца ПИПОЗин-блок-ПЭОЗин (2) на 3 – 5 °С ниже чем для образца ПЭОЗин-блок-ПИПОЗин (1). Данное различие может быть вызвано как увеличением содержания звеньев ПИПОЗин в макромолекулах сополимера 2, так и его большей ММ.

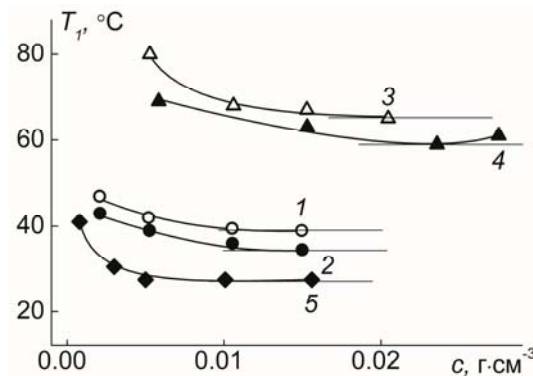


Рис. 1. Зависимости температуры начала фазового разделения от концентрации полимера для линейных поли-2-алкил-2-оксазинов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00205, <https://rscf.ru/project/23-13-00205/>

¹ Смирнова А.В. Конформационное поведение линейных и звездообразных полидигидрооксазинов и фазовое разделение в их водно-солевых растворах: Дисс. ... к. ф.-м. н. СПб, ИВС РАН, 2022. 214 с

Синтез сополимеров на основе силиконов с перфторалкильными заместителями

Д.А. Солодухин^{1,2}, П.Д. Шкинев¹, Ф.В. Дроздов¹, А.М. Музафаров¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

*e-mail: solodukhin.da@phystech.edu

Полиуретан – это материал, который определяет слово «универсальный». Соотношение структура-свойство диизоцианатов и полиолов таково, что оно обеспечивает производителю достаточное разнообразие и возможность индивидуальной настройки. Свойства полиуретана могут варьироваться от экстремальных до мягких на ощупь покрытий до твердого, как скала, жесткого строительного материала. Эти механические, химические и биологические свойства, а также простота изготовления вызвали огромный интерес не только в научном сообществе, но и в соответствующих отраслях [1].

Улучшить материал можно, манипулируя сырьем, а также добавляя различные добавки, и в нашей работе мы решили придать новые свойства, добавив перфторалкильный заместитель за счет реакции азид-алкинового циклоприсоединения к полиуретану. Мы решили ввести перфторалкильный заместитель, поскольку при введении перфторалкильных компонентов в силоксаны изменяются их свойства. Они обладают масло- и термостойкостью, а также имеют расширенный диапазон рабочих температур.

В нашем исследовании мы выбрали димер и тример гексафторпропилена как одни из наиболее коммерчески доступных и легко модифицируемых фторорганических соединений. Стоит подчеркнуть, что перфторалкильные производные на основе димера и тримера гексафторпропилена не включены в Стокгольмскую конвенцию о пер- и полифторалкильных веществах (PFAS), которые наносят серьезный вред окружающей среде. Таким образом, их использование оправдано с точки зрения экологической безопасности [2].

Таким образом, целью нашей работы было получение полиуретанов на основе силоксанов, в которые были введены перфторалкильные заместители на основе димера и тримера гексафторпропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-13-00459).

¹Abhijit Das, Prakash Mahanwar, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Volume **3**, Issue 3, 2020, Pages 93-101

²Fedor V. Drozdov, Alena L. Krapivko, Georgij V. Cherkaev, Lev L. Gervits, Nikolaj A. Yashtulov, Alexandra A. Kalinina, Aziz M. Muzafarov, *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume **921**, 2020

Влияние алюмосиликатных ценосфер на термические свойства композитов на основе СБС-термоэластопласта

К.В. Сухарева^{1,2} Н.Р. Сухарев²

¹ Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова

² Институт биохимической физики РАН

*e-mail: sukhareva.kv@rea.ru

В настоящее время ценосферы (ЦС) могут быть успешно использованы для наполнения полимерных композиционных материалов благодаря совокупности своих уникальных свойств, таких как легкость, сферическая форма, инертность, гладкость поверхности, размер наночастиц, низкая теплопроводность и т.д. Ценосферы являются побочным продуктом угольных электростанций при производстве электроэнергии и вырабатывается во всем мире миллионами тонн.

В рамках исследования композиты на основе стирол-бутадиен-стирольного термоэластопласта (СБК Р 3000, Сибур, Россия) и алюмосиликатных ценосфер (ЦС) были приготовлены путем добавления различного количества (0, 10, 20 и 30 м.ч.) исходных ценосфер и ценосфер покрытых серебром с помощью метода химического серебрения (10 м.ч.) в раствор полимера с помощью метода растворного смешения. Термические свойства композитов были изучены с помощью термогравиметрического анализа. Кривые ТГ и расчетные коэффициенты потери массы представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

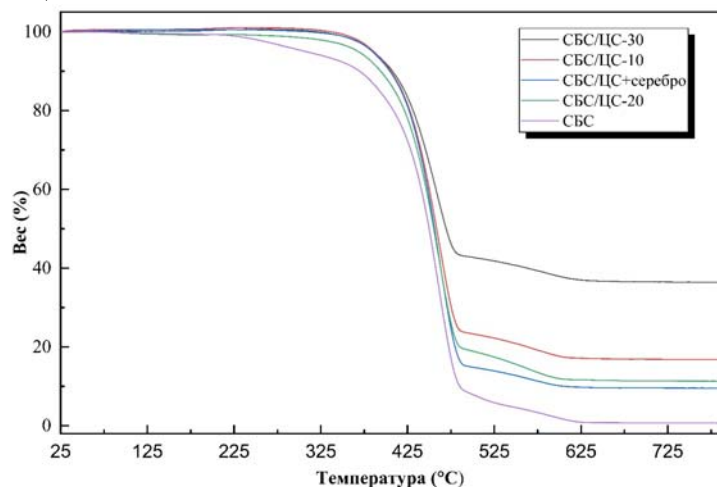


Рис. 1. ТГ-кривые композитов СБС/ЦС: СБС/ЦС -10 , СБС/ЦС -20, СБС/ЦС -30, СБС/ЦС+серебро, СБС

Образец	T _H	T5/°C	T10/°C	T50/°C	Tmax/°C	P800/ %
СБС	316	310	373	453	464	0.6
СБС/ЦС-10	350	371	397	458	464	11.3
СБС/ЦС-20	311	388	408	461	465	16.9
СБС/ЦС-30	286	388	410	473	461	36.4
СБС/ЦС+серебро	304	387	408	460	466	9.5

Табл. 1. Тепловые свойства композитов СБС/ЦС и исходного СБС

Термический анализ показал, что наполнитель вызвал повышение термической стабильности исследуемых композиций. Самое высокое значение термической стойкости было обнаружено в случае композитов с 30 мас.% ценосфер.

Синтез редокс-активных полифениленовых дендримеров с улучшенными вольтамперометрическими характеристиками

Е.А. Сухова^{1,2}, Е.С. Чамкина¹, А.А. Чамкин¹, З.Б. Шифрина¹*

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Московский физико-технический институт

*e-mail: sukhova.ea@phystech.edu

Ферроценсодержащие полифениленовые дендримеры представляют собой удобную платформу для электрохимического детектирования ионов благодаря способности удерживать ионы, обусловленной топологией дендритной макромолекулы, эквивалентности редокс-центров, а также способности полифениленовой части дендримера адсорбироваться на поверхности электрода^{1,2}.

На предыдущих этапах работы было показано, что введение гибкого спейсера между центральной частью дендримера и ферроценовым фрагментом (Рис. 1а) способствовало улучшению электрохимической обратимости дендримера³. Однако ввиду большого расстояния между координирующим фрагментом и редокс-центром детектирование ионов с помощью данного дендримера оказалось невозможным. В связи с этим в настоящей работе предложен синтез дендримеров с близким расположением триазольного цикла и ферроценового фрагмента (Рис. 1б). Ферроценсодержащие полифениленовые дендримеры 1-й и 2-й генерации получали в результате проведения в мягких условиях медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения.

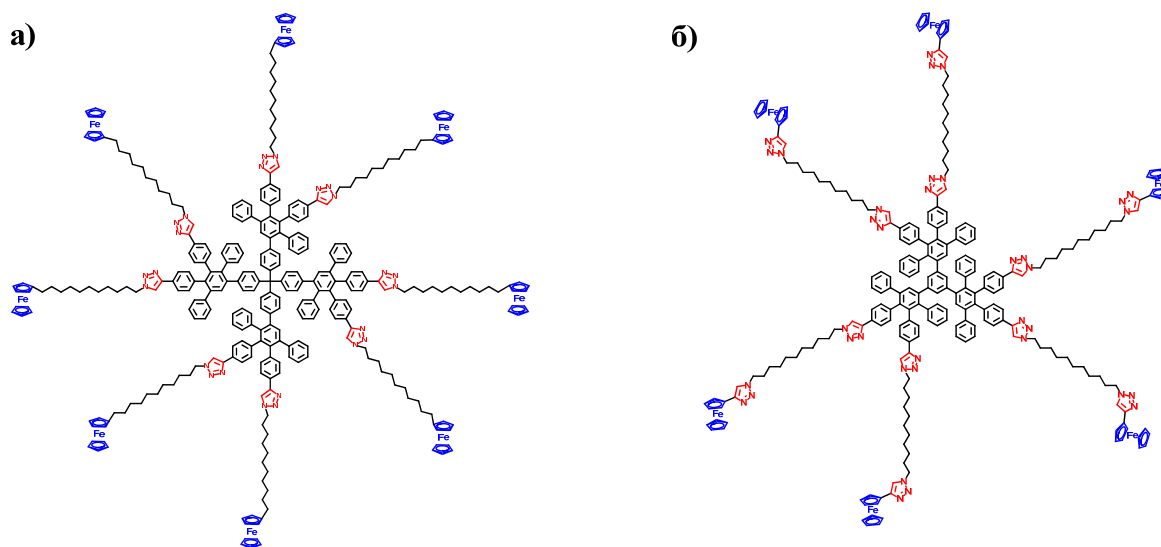


Рис. 1. Ферроценсодержащие полифениленовые дендримеры

С помощью циклической вольтамперометрии были исследованы электрохимические свойства дендримеров и оценена способность дендримеров детектировать ионы.

¹ Serkova E.S., Chamkin A.A., Boldyrev K.L., Novikov V.V., Peregudov A.S., Shifrina Z.B. *Polymer* 2019, **173**, 34-42.

² Serkova E.S., Chamkin A.A., Boldyrev K.L., Shifrina Z.B. *Macromolecules* 2020, **53**(7), 2735-2743.

³ Chamkina E.S., Chamkin A.A., Shifrina Z.B. *Polymer* 2021, **228**, 123929.

Функциональные метало-силосиланы как отвердители полидиметилсилоксановых композиций, наполненных кремнеземной компонентой: диэлектрические и механические свойства

А.Н. Тарасенков^{1}, М.С. Паршина^{1,2}, Н.А. Тебенева¹, К.М. Борисов¹, Г.П. Гончарук¹, В.Г. Шевченко¹, С.А. Пономаренко¹, А.М. Музафаров^{1,2}*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: antarr@bk.ru

Диэлектрические эластомеры или электроактивные полимеры (ЭАП) в настоящее время находят применение в двигателях, оптических устройствах, датчиках, накопителях энергии, робототехнике и т.д., включая применение в области создания искусственных мышц¹. Силиконовые эластомеры, благодаря своим особенностям, являются одними из наиболее перспективных для применения в качестве ЭАП. Однако, они обладают относительно низкой диэлектрической проницаемостью, что является необходимым условием. Основными подходами к повышению диэлектрической проницаемости силиконовых материалов являются введение наполнителей и химическая модификация матрицы.

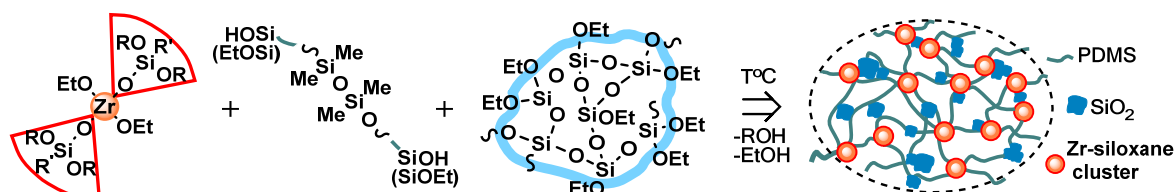


Рисунок 1. Схема формирования силоксанового композита.

В настоящей работе были изучены диэлектрические и механические свойства широкого ряда композиций на основе полидиметилсилоксана, отвержденных металлоалкоксисилоксанами, различающимися строением и атомарным составом, и наполненных *in situ* кремнеземной компонентой^{2,3} (рис.1). Показано, что полученные системы являются типичными диэлектриками. Изучено влияние содержания метало-силосилановой и кремнеземной сеток в конечном материале на его свойства. За счет синтеза новых тиофосфорсодержащих алкоксисиланов и солей Реброва на их основе получен ряд серусодержащих цирконийалкоксисилоксанов с различной степенью экранирования атома металла силокси-заместителем. Показан эффект введения гетроатомов серы в структуру материала на увеличение его диэлектрической проницаемости. В зависимости от структуры и состава метало-силосилана, а также степени наполнения кремнеземом можно значительно увеличить диэлектрическую проницаемость материала (до ~10-30 в диапазоне частот <10 Гц) по сравнению с коммерческими силиконами (2.7-3.2). Продемонстрированы основные механизмы воздействия на прочностные и эластомерные свойства получаемых таким способом композиций. Изменяя степень наполнения, функциональность и длину цепи каучука, а также скорость отверждения, можно влиять на механические свойства материала в широком диапазоне (прочность 0.5-7.0 МПа, удлинение 2-300%). Данный подход к формированию материала открывает перспективы использования полученных систем в качестве диэлектрических эластомеров для специальных применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-73-30028).

¹ Bezsudnov I.V. et al. *Russ.Chem.Rev.* 2023, **92**(2), RCR5070.

² Tarasenkova A.N. et al. *Expr.Polym.Let.* 2022, **16**(8), 846.

³ Tarasenkova A.N. et al. *Polymers* 2023, **15**, 3361.

Синтез низкомолекулярных олигодиметилсилоксанов в активной среде

А.А. Тришина^{а}, Е.В. Талалаева^а, А.А. Калинина^{а,б}, А.М. Музафаров^{а,б}*

^аИнститут синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук

^бИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

*e-mail a.trishina@ispm.ru

Низкомолекулярные олигодиметилсилоксаны широко применяются в качестве теплоносителей, масел и добавок в косметические композиции различного назначения. Традиционный метод получения низкомолекулярных диметилсилоксановых олигомеров основан на гидролитической поликонденсации органохлорсиланов с последующей каталитической перегруппировкой продуктов гидролиза. Учитывая современные тенденции перехода на экологичную бесхлорную химию представляло интерес оценить возможность получения низкомолекулярных олигодиметилсилоксанов с использованием алкоксисиланов в качестве исходных реагентов. Одним из современных методов получения полиорганосилоксанов заданного строения является гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в активной среде, представляющей избыток безводной уксусной кислоты, которая показала свою перспективность для направленного и селективного формирования линейных и циклических олигомеров, а также связующих сложного сополимерного состава.

Целью данной работы является исследование гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде в присутствии гексаметилдисилоксана и влияния типа катализатора и соотношения реагентов на состав образующихся продуктов.

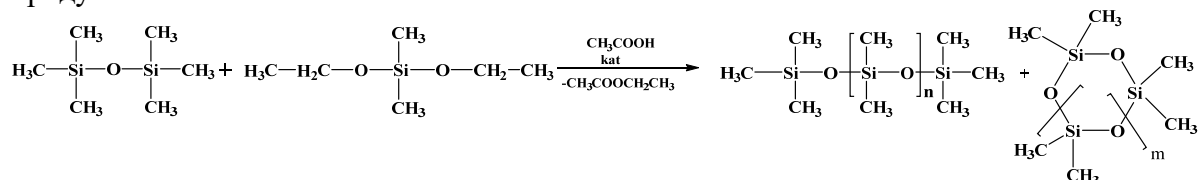


Рис.1. Общая схема гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана в присутствии гексаметилдисилоксана в активной среде

Контроль за протеканием реакции и идентификацию полученных продуктов проводили с использованием газо-жидкостной хроматографии и ¹H ЯМР-спектроскопии. В докладе будут представлены зависимости скорости конверсии мономера и этокси-групп, а также состава продуктов от соотношения исходных реагентов, катализатора и способа введения ДМДЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-30030.

Влияние условий проведения реакции азид-алкинового циклоприсоединения при получении полиуретансилоксанов

Ульянкин Р.В.^{1,2*}, Баканов К.К.¹, Ардабьевская С.Н.^{1,3}, Клокова К.С.¹, Бузин А.И.⁴, Миленин С.А.^{1,3}, Музафаров А.М.^{1,4}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

³Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: romulyankin@gmail.com

Термопластичные сополимеры на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), особенно с уретановыми или мочевиными фрагментами, представляют большой интерес для их практического применения в таких областях, как приборостроение, медицина, мембранные технологии и др.. Перспективным методом формирования изделий из таких сополимеров является технология 3Д печати.

В последние годы растет популярность так называемых методов «клик»-полимеризации, особенно по механизму реакции азид-алкинового циклоприсоединения «CuAAC», идущей с образованием триазольного кольца в полимерной молекуле. Такие реакции, проходящие без образования побочных продуктов за короткий промежуток времени, позволяют в простых условиях, как правило не требующих высокой температуры, давления и т.п., объединять фрагменты молекул с минимальным количеством стадий и с выдающимися выходами реакций.

В нашей работе мы исследовали влияние различных параметров при проведении реакции азид-алкинового циклоприсоединения между ПДМС с концевыми азидными группами и молекулы диуретана с ацетиленовыми группами для получения термопластичных сополимеров с оптимальными молекулярно-массовыми характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-43-00057).

Работа выполнена при финансовой поддержке ТПУ Л.Н. Толстого, программа “Приоритет 2030”, соглашение № 073-03-2022-117/7)

Синтез олигоимидов с концевыми эндиковыми группами в присутствии новой циклизующей системы метилтриэтоксисилан – третичный алифатический амин

А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, М. С. Пискарев, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов

ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
E-mail: Ustimow@mail.ru

Предложен новый способ синтеза реакционных олигоимидов (РОИ) с концевыми эндиковыми группами без использования токсичных реагентов. Синтез РОИ проводят в диметилацетамиде (ДМАА) в две стадии без выделения промежуточного вещества. На первой стадии проводят конденсацию ароматического диамина и смеси ароматического диангидрида и эндикового ангидрида при 25°C с образованием олигоамидокислоты. На второй стадии проводят термохимическую имидизацию олигоамидокислоты в присутствии циклизующей системы метилтриэтоксисилан и диазобициклооктан (МТЭОС+ДАБКО) при 140°C с образованием олигоимидов с концевыми эндиковыми группами. Строение конечных продуктов подтверждено методами ¹H ЯМР и ИК-спектроскопии. На примере модельного соединения - бис-амидокислоты, полученной конденсацией 2,2-бис(4-аминофеноксифнил)пропана и эндикового ангидрида (1:2-моль), исследована кинетика имидизации. Показано, что в присутствии системы МТЭОС-ДАБКО реакция имидизации существенно ускоряется по сравнению с реакцией в отсутствие добавок; за 30 минут достигается практически полное превращение карбоксиамидных групп в имидные циклы при сохранении неперекрещиваемых связей в концевых группах.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006.

Исследование влияния архитектуры редокс-микрогелей на перенос заряда в проточных аккумуляторах методами компьютерного моделирования

А.В. Фатихова, В.Ю. Рудяк, А.В. Чертович*

Московский Государственный Университет, Физический факультет

*e-mail: fatikhova.av20@physics.msu.ru

Задача данного исследования заключается в изучении нового вида полимерных редокс-активных микрогелей¹ с целью их использования в качестве электроактивной среды в проточных батареях. Подобные аккумуляторы считаются одними из перспективных стационарных накопителей энергии. Для создания оптимального прототипа проточных батарей необходимо понять, как структура микрогеля влияет на его поведение.

С этой целью были выбраны идеальные микрогели с разной длиной субцепей и случайные микрогели различных топологий². Моделирование включало процесс стока заряда при прямом контакте заряженной редокс-группы и поверхности электрода, а также прыжковый механизм переноса заряда при контакте заряженной и незаряженной редокс-группы. В результате исследования были получены кривые разряда для одиночных микрогелей с разной долей сшивателя, а также для случайных микрогелей различного размера, с различной долей редокс-групп и с различным соотношением "ядро-опушка". Также изучается влияние качества растворителя на процесс разрядки.

В отсутствие прыжкового механизма сток заряда ограничен диффузией частиц микрогеля к его поверхности. Включение прыжкового механизма ускоряет разрядку и позволяет достичь полного стока за короткое время. Это указывает на высокую подвижность субцепей и редокс-групп даже в случайных плотно сшитых микрогелях. Однако, существует критическая концентрация функциональных групп, начиная с которой «прыжковый» механизм передачи заряда перестаёт работать. Для эффективного использования микрогелей рекомендуется использовать либо близкие к идеальным микрогели, либо более плотно сшитые системы с проводящими фрагментами.

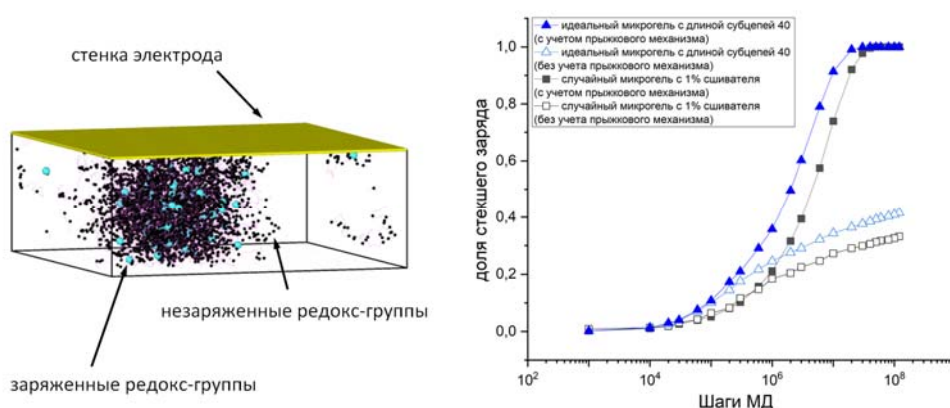


Рис. 1. Слева - сток заряда с микрогеля на электрод. Справа - кривые стока заряда для случайных и идеальных микрогелей с разной долей сшивателя

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 22-13-00115).

¹ Plamper F. A., Richtering W. *Accounts Of Chemical Research*. 2017, **50**(2), 131-140.

² Rudyak, V. Y., Kozhunova, E. Y., Chertovich, A. V. *Scientific Reports*. 2019, **9**(1), 13052.

Биосовместимые гидрогели на основе тройных блок-сополимеров P(D,L)LA-PEG-P(D,L)LA с аморфным гидрофобным блоком

Ю.С. Фомина^{1}, Ю.Д. Загоскин¹, Т.Е. Григорьев¹*

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

*e-mail: ledy_uylia-98@mail.ru

В настоящее время создание биосовместимых имплантатов временного действия востребовано с связи с малоинвазивным способом введения и отсутствием необходимости повторного вмешательства в организм для извлечения имплантата. Такие материалы не вызывают иммунный ответ организма, выполняют свои функции заданное время, могут быть нагружены лекарственными препаратами с целью адресной доставки, а продукты их разложения выводятся из организма естественным путем. Такого рода имплантатами могут быть гидрогели – коллоидные системы, в основе которых трехмерная матрица высокомолекулярного соединения и вода. Схожие с нативными тканями физико-механические свойства гидрогелей открывают перспективы их применения в тканевой инженерии, а способность замедлять высвобождение лекарственных средств в области целевой доставки лекарств.

В работе в качестве основы гидрогелевого материала были выбраны блок-сополимеры этиленгликоля и D,L-лактида. Вследствие амфифильной природы блоков (PLA-гидрофобный, PEG-гидрофильный) такие системы способны к самоорганизации в надмолекулярные структуры в водной среде за счет агрегации полилактидных блоков и формирования мостиковых проходных цепей полиэтиленгликоля.

В рамках исследования синтезирована серия тройных блок-сополимеров P(D,L)LA-PEG-P(D,L)LA с различным гидрофильно-гидрофобным балансом. Синтез проводили в расплаве в запаянных вакуумированных ампулах при температуре 160 °С в присутствии катализатора 2-этилгексаноата олова (II). На основе данной серии были получены гидрогелевые материалы методом диализа за счет ухудшения качества растворителя для гидрофобных блоков. В качестве исходного («хорошего») растворителя был выбран 1,4-диоксан, который при замене на водную фазу позволяет полилактидным блокам агрегировать и формировать трехмерную сетчатую структуру.

Для установления взаимосвязи состав-свойство полученные материалы были исследованы методами малоуглового рентгеновского рассеяния (Источник синхротронного излучения «Курчатов») и механического анализа. По положению максимума на кривых рассеяния были рассчитаны межплоскостные расстояния между рассеивающими центрами полимерной матрицы. Установлено, что с увеличением длины гидрофобного блока возрастает межплоскостное расстояние, что связано с увеличением размера формируемых агрегатов за счет уменьшения их числа вследствие увеличения агрегационного числа. Для всех гидрогелей были проведены испытания на одноосное сжатие, а по кривым напряжения при сжатии рассчитаны модули упругости, которые для определенных образцов превышают 40кПа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Применение последовательных реакций гидротиирования и гидросилилирования для получения кремнийорганических ВМС различного строения

Франк И.В.^{1,3}, Крижановский И.Н.^{1,4}, Темников М.Н.^{1,4}, Анисимов А.А.^{1,4}, Музафаров А.М.^{1,2}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

³ Московский физико-технический институт

⁴ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

E-mail: ingafrank28@gmail.com

Функциональные кремнийорганические соединения находят широкое применение во многих областях, например, в качестве поверхностно-активных веществ, сшитых биоинертных материалов, для функционализации поверхностей и много другого.

Наиболее типичными для кремнийорганики являются функциональные группы Si-H и Si-Vin. Ранее в наших работах была показана возможность последовательной модификации кремнийорганических субстратов последовательными реакциями гидротиирования и гидросилилирования как на простых субстратах, так и на более сложных [1]. Мы исследовали возможности и ограничения разработанной методики и расширили субстратный ряд [2]. Следующий этап работы – это применение данного метода к полимерным субстратам. А именно, синтез полимерной звезды с предзаданной пространственной структурой на основе стереорегулярного цикла и полимерных щёток на основе ПДМС функциональными группами на концах (Рисунок 1).

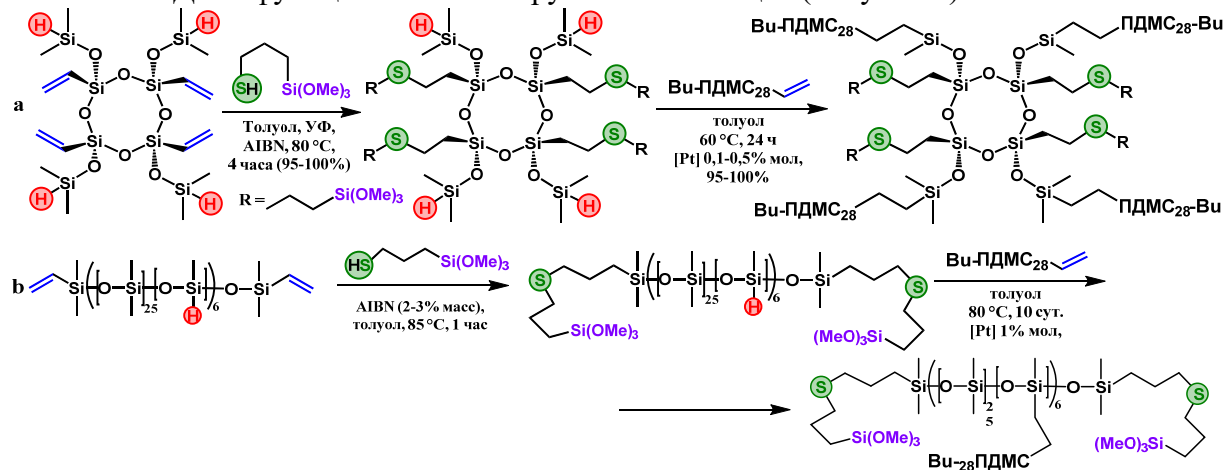


Рис. 1. Схема синтеза полимерной звезды (а) и полимерной щётки с функциональными концевыми группами (b)

Состав и строение полученных функциональных ВМС и промежуточных соединений доказаны методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и ГПХ. Также подобраны условия переосаждения продуктов и полупродуктов.

Работа поддержана Грантом Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТППУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030» № 073-03-2023-030/2.

1. Krizhanovskiy I. et al. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? // *Polymers (Basel)*. 2022. Vol. 14, № 15. P. 3079.

2. Krizhanovskiy I. et al. Sequential hydrothiolation–hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures // *React. Chem. Eng.* 2023. Vol. 8, № 5. P. 1005–1014.

Функциональные силоксановые матрицы для диэлектрических эластомерных актуаторов

А.Г. Хмельницкая^{1}, А.А. Калинина¹, С.А. Пономаренко¹, А.М. Музафаров¹*

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: alina.khmelnitskaya@ispm.ru

В настоящее время полисилоксаны используются во многих областях науки и техники: косметическая промышленность, электроника, биомедицина, искусственные мышцы и т.д.¹⁻³ Такое разнообразие применений обусловлено свойствами полисилоксанов: возможность работы в широком диапазоне температур, атмосферостойкость, инертность, гидрофобность, химическая стабильность, низкая диэлектрическая проницаемость и др. Для расширения возможностей применения полидиметилсилоксанов в основную цепь вводят различные функциональные группы. Развитие современных методов химии позволяет контролируемо проводить модификацию компонентов системы в широком диапазоне. Так метод поликонденсации алкоксисиланов в активной среде, показал свою перспективность для селективного формирования линейных и циклических диметил- и метилфенилсилоксановых олигомеров.⁴

В данной работе будут представлены результаты по получению винилсодержащих полидиметилсилоксанов с регулируемым содержанием функциональных групп в цепи и молекулярно-массовыми характеристиками поликонденсацией метилвинилдиметоксисилана и диметилдиэтоксисилана в активной среде - избытке безводной уксусной кислоты. Схема реакции представлена на рис. 1. В работе исследовано влияние соотношения исходных мономеров, температуры и продолжительности конденсации полученных сополимеров в вакууме на молекулярно-массовые характеристики продукта. Проведена модификация полученных сополимеров серусодержащими соединениями. Анализ продуктов проводили с использованием комбинации физических и химических методов исследования (спектроскопия ЯМР, ГПХ, ГЖХ, ДСК, ИК).

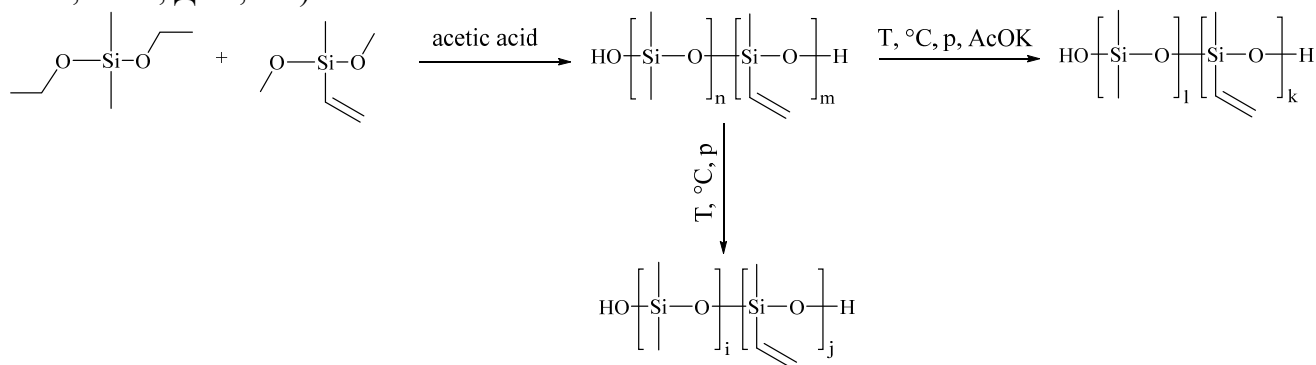


Рис. 1. Общая схема синтеза функциональных сополимеров

Данная работы выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-73-30028-П).

¹ I.V. Bezsudnov, A.G. Khmelnitskaia, A.A. Kalinina, S.A. Ponomarenko. *Russian Chemical Reviews*, **92**, RCR5070 (2023)

² A. Mancuso, M. Tarsitano, B.P. Udongo, M.C. Cristiano, D. Torella, D. Paolino, M. Fresta. *Int J Cosmet Sci*, **44**, 514 (2022)

³ A. Olejnik, B. Sztorch, D. Brzakalski, R.E. Przekop. *Materials (Basel)*, **15** (2022)

⁴ A. Kalinina, N. Strizhiver, N. Vasilenko, N. Perov, N. Demchenko, A. Muzafarov. *Silicon*, **7**, 95 (2014)

Исследование влияния растворителей на параметры волокна, изготовленного методом электроформования.

А.Д. Царева^{1}, Д.А. Иванов¹, Д.В. Клинов¹*

¹Научно-технологический университет «Сириус», Научный центр генетики и наук о жизни, Направление «Биоматериалы».

*e-mail: acareval75@gmail.com

С начала 1990-х годов электроспиннинг приобрел широкую популярность, как метод изготовления наноразмерных волокон в лабораторных условиях. Данный метод обеспечивает широкий спектр применений, включая доставку лекарств¹, тканевую инженерию², изготовление фильтров³ и др., где используется присущая волокнам пористость, также это касается и регенеративной медицины, где морфология поверхности может быть изменена для увеличения адгезии и пролиферации клеток.

Основной целью исследования было определение воздействия некоторых растворителей, а также их систем, на волокна из полилактида (ПЛА), полученные методом электроспиннинга. Используя растворители, а также смеси растворителей, мы планировали оценить зависимость диаметра пор от процентного соотношения растворителей в используемой смеси.

В качестве биоразлагаемого полимера использовался полилактид с молекулярной массой 110 кДа, а в качестве растворителей: дихлорметан (ДХМ), гексафторизопропанол (ГФИП), диметилформамид (ДМФ). Полимерные матрицы были получены на установке для электроформования МЕСС NF-500, концентрация полимера 150 мг/мл. Диаметр и пористость волокон определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss CrossBeam 550 (Рис. 1).

Основываясь на полученных данных, мы пришли к выводу о том, что диаметр пор увеличивается с увеличением концентрацией ДХМ в смеси с ГФИП, такой эффект происходит из-за разделения фаз, это связано с быстрым испарением одного из растворителей. Использование чистого ДХМ, а также добавление ГФИП до 30% от объема позволяет получать пористые волокна. Размер пор составляет от 260 ± 80 нм до 830 ± 290 нм. Другие исследованные растворители не образуют пор. Полученные волокна имели диаметр от 970 ± 280 нм до 1600 ± 490 нм, диаметр волокна зависит от растворителя или системы растворителей, а также от условий.

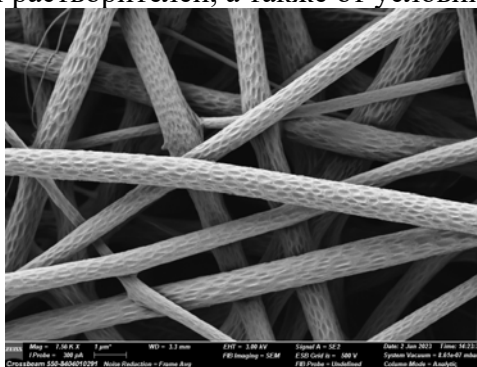


Рис. 1. Нановолокна из полилактида с растворителями ДХМ/ГФИП в процентном соотношении 70/30, диаметр пор 300 ± 80 нм.

¹Sill T. J., Von Recum H. A. *Biomaterials*. 2008, **29**(13), 1989-2006.

²Rahmati M. et al. *Progress in Materials Science*. 2021, **117**, 100721.

³Kadam, V. V., Wang, L. *Journal of Industrial Textiles*. 2018, **47**(8), 2253-2280.

Антибактериальная активность эпокси-аминных пленок, модифицированных тетраарилпорфиринами

А. М. Цыклинская^{1,2*}, Н.В. Тимохова³, К. П. Бирин¹, Е. С. Жаворонок³,
Н.Э. Грамматикова⁴, И. Н. Сенчихин¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

² РХТУ им. Д. И. Менделеева, факультет естественных наук

³ МИРЭА – Российский технологический университет

⁴ НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г. Ф. Гаузе

*e-mail: Kaliby@yandex.ru

В последние годы активно проводятся исследования, посвященные созданию композиционных и гибридных материалов с антибактериальными свойствами. Актуальность таких разработок во многом обусловлена возросшим спросом не только в медицинской и бытовой сферах, но и в ряде других – например, в пищевой промышленности, производстве и применении строительных материалов и пр. Известными и хорошо зарекомендовавшими себя основами для материалов, применяемых в этих областях, являются полимеры, причем весьма востребованы эпоксидные составы ввиду высоких механических характеристик и химической стойкости изделий из них. Направленная модификация эпоксидных систем путем введения в них различных функциональных добавок позволяет получать материалы с заданными свойствами, в том числе обладающими способностью подавлять рост патогенной микрофлоры. К перспективным модификаторам такого рода, обеспечивающих биоцидную активность, стоит отнести порфирины, способные генерировать активные формы кислорода при воздействии на них света определенной длины волны. В связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию биологической активности эпокси-аминных полимеров с порфириновыми модификаторами по отношению к тестовым микроорганизмам, а также подбору оптимального режима облучения модифицированных полимеров для создания новых материалов, обладающих антибактериальными свойствами.

По разработанной нами методике¹ были получены стеклообразные полимерные пленки на основе дианового эпоксидного олигомера ЭД-20 ($M_n=382$) и отвердителя олигооксипропилендиамин Jeffamine (Huntsman, $M_n=230$) с различным содержанием (до 0,002 мас.%) порфиринов (модификаторов): 5,10,15,20-тетра-(4-бутоксифенил)-порфирина и 5,10,15,20-тетра-(4-октилксифенил)-порфирина. Порфирины были синтезированы нами по известной методике².

Оценку антибактериальной активности отвержденных полимерных пленок проводили по отношению к *Staphylococcus aureus* ATCC 29213. Спектральный диапазон источника света выбирали таким образом, чтобы он покрывал как область полосы Core, так и Q-полос порфиринов для повышения вероятности интеркомбинационной конверсии. Для этого образцы облучали светодиодными лампами с длинами волн: 400-410 нм, 420-430 нм, 510-530 нм, 590-595 нм, а также лампой красно-синего спектра (фиолетовый свет) FITO-14W-RB-E27-K (ЭРА) (530-780 нм). В результате экспериментов было показано, что полученные материалы обладают выраженным биоцидным действием по отношению к *Staphylococcus aureus* при содержании порфиринов ≈ 21.4 мкМ (или 0.002 мас.%). Предложен наиболее эффективный режим облучения модифицированных систем.

¹ Цыклинская, А. М., Бирин, К. П., Жаворонок, Е. С., Сенчихин, И. Н. *Олигомеры-2022*. 2022, **2**, 155-155.

² Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J. D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L. *The Journal of Organic Chemistry*. 1967, **32**(2), 476-476.

Нанокпозиционные полимерные материалы типа «соль в пористой матрице»

Д.К. Чаплыгин, О.В. Аржакова, А.А. Звонова, Д.Д. Алявдин

Московский Государственный Университет, Химический факультет

*e-mail: denis.chaplygin@chemistry.msu.ru

В настоящее время композитные материалы «соль в пористой матрице» (СПМ) находят широкое применение в системах для накопления и хранения энергии (energy storage), разделения и очистки газов, в системах с фазовым превращением, для получения воды, кондиционерах пассивного типа, тепловых машинах адсорбционного типа и пр [1,2]. Традиционные подходы к созданию такого рода СПМ систем включают в себя заполнение пористых материалов (силикагелей, вермикулита и пр.) кристаллогидратами неорганических солей. Основным направлением повышения эффективности получаемых СПМ материалов является перевод вводимой добавки в высокодисперсное состояние, что находит отражение в увеличении констант скоростей и уменьшения температурного гистерезиса реакций сорбции/десорбции. Однако, на сегодняшний день применение данного метода ограничено узким кругом исходных матриц, в которых при введении солей могут протекать побочные процессы агломерации частиц.

В представляемой работе авторами был предложен подход к созданию класса нанокпозиционных СПМ материалов на основе мезопористых полимерных матриц (МПМ) полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), полученных при деформировании полимеров 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 и атомно-силовую микроскопии, а также метод низкотемпературной сорбции азота. Были определены объемная пористость (W) и средний размер пор (r): $W = 45 \%$, $R_{\text{пор}} = 5.5$ нм для ПЭВП и $W = 36 \%$, $R_{\text{пор}} = 4$ нм для ПТФЭ и установлена зависимость структурно-морфологических свойств получаемых матриц от степени деформации.

Введение неорганических добавок (хлоридов кальция, цинка, сульфата магния и нитрата натрия) проводили методами пропитки водно-спиртовыми растворами солей МПМ и силового влажного импрегнирования. Использование разработанной нами методики силового импрегнирования позволило добиться сокращения процесса получения данных СПМ материалов до 1 стадии. Фазовый состав и характер распределения добавки в матрицах исследован методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Показано, что добавки равномерно распределены по всему объему МПМ в виде сферических наночастиц со средним размером 11 нм. Исследованы сорбционные свойства данных материалов в отношении воды как важнейшего адсорбата во многих применениях СПМ материалов. Дополнительно с использованием уравнения диффузии в плоском слое были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии воды в полученных системах. Было установлено, что использование данного подхода позволяет получать материалы с контролируемыми характеристиками воздухо- и паропроницаемости до $40 \text{ л/м}^2/\text{ч}$ ($p = 1$ атм) и $6 \text{ г/м}^2/\text{ч}$ (RT, $p = 1$ атм) соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-13-00178).

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.

Синтез и исследование биоцидных свойств кремнийорганических материалов на основе ПГМГ

Чепурнова С.Ю.^{1,2*}, Шкинёв П.Д.¹, Дроздов Ф.В.¹, Струкова Е.Н.⁴, Музафаров А.М.^{1,3}

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН

²Московский физико-технический институт (ГУ)

³Институт элементоорганических соединения РАН

⁴НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе

*e-mail: chepurnova.su@phystech.edu

Сегодня для нас нет ничего актуальнее создания кремнийорганических материалов с бактерицидными свойствами. Например, силоксановые полимеры или силикагель ввиду своих замечательных свойств очень широко применяются в быту, медицине, хирургии, системах очистки и так далее [1]. Однако есть у таких материалов и недостатки, среди которых важно отметить отсутствие антибактериальной активности.

Перспективным направлением в области развития антибактериальных материалов является их химическая модификация. И одними из самых перспективных и многообещающих бактерицидных модификаторов являются гуанидин и его производные [2]. Многие из них коммерчески доступные, недорогие и в меру токсичные.

По этим причинам получение кремнийорганических материалов, модифицированных гаунидином, является перспективным направлением. Однако модификация соединений, содержащих силоксановую связь, является не простой задачей, так как гуанидин – сильное основание, в присутствии которого связь Si-O разрушается [3].

В данной работе мы разработали методику модификации частиц SiO₂ полигексаметиленгуанидином (ПГМГ), а также исследовали антибактериальную активность суспензий данных частиц. Грамположительные и грамотрицательные бактерии погибали спустя некоторое непродолжительное время (в зависимости от концентрации частиц). При концентрации 5 мг/мл все колонии гибли уже через 2-4 часа.

На основании полученных данных можно судить о возможности широкого применения полученных частиц в газо- и водоочистке, фильтрационных системах и многих других областях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант номер 22-13-00459).

¹ Chunfeng Ma, Hao Zhou, Bo Wu. *Langmuir*, 2009, Vol. **25**, № 16, p. 9467-9472

² Walczak M., Richert A., Burkowska-But A. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2014. Vol. **41**, № 11, p. 1719–1724.

³ F.V. Drozdov, A.N. Tarasenkova, M.S. Parshina. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2020, Vol. **916**, p. 121243

Влияние расположения ангидридного цикла в структуре бисфенолдифталевого ангидрида на переработочные свойства полученных на его основе полиэфиримидов

Чистякова Д.А.^{1,2}, Баклагин В.Л.³, Цегельская А.Ю.², Абрамов И.Г.³, Кузнецов А.А.²

¹Московский Технологический Университет, МИТХТ им. М.В.Ломоносова

²ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН

³Ярославский Государственный Технический Университет

E-mail: d.chistyakova1352@yandex.ru

Ароматические полиимиды (ПИ) – класс полимеров, обладающий уникальным сочетанием свойств: высокая тепло- и термостойкость, превосходные физико-механические свойства в широком диапазоне температур, радиационная и химическая стойкость, хорошие полупроводниковые и газоразделительные свойства. Однако из-за высокой жесткости полимерного звена и сильного межмолекулярного взаимодействия ПИ обладают низкой растворимостью в органических растворителях и высокой вязкостью расплава, что создает трудности их переработки в изделия. Одним из способов улучшения перерабатываемости ПИ при сохранении высоких термических свойств является использование при их синтезе мономеров с расположением функциональных групп, искривляющих структуру полимерного звена. В представленной работе на основе изомеров бисфенолдифталевого ангидрида и различных диаминов методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты¹ синтезированы три серии полиэфиримидов (ПЭИ). Продemonстрировано влияние изомеризации звена ПЭИ на их термические свойства, растворимость и реологическое поведение расплавов.

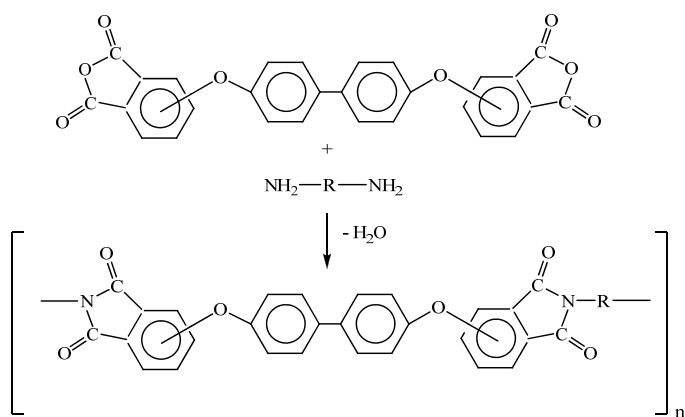


Рис.1. Схема реакции синтеза ПЭИ ДФДА-диамин

Работа выполнена с использованием приборной базы Центра коллективного пользования ИСПМ РАН.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006.

¹Kuznetsov A.A., Tsegelskaya Y.A. Synthesis of Polyimides in the Melt of Benzoic Acid.//Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects, *IntechOpen*, 2020. P. 43-64.

Синтез молекулярных щеток с основной силсесквиоксановой цепью

А.О. Чугунова^{1,2}, М.А. Обрезкова², А.А. Селифонова², В.К. Ревенко², А.М. Музафаров^{2,3}*

¹Московский физико-технический институт, Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики

²Институт синтетических полимерных материалов РАН

³Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: annachugunova0301@gmail.com

В последнее время молекулярные щетки вызывают большой интерес у многих исследователей. Это связано с тем, что молекулярная архитектура данных соединений наделяет полимерные материалы на их основе уникальными характеристиками. Свойства молекулярных щеток зависят как от их архитектуры^{1,2}, так и от природы основной и боковых цепей³. Большое количество синтезированных и исследованных молекулярных щеток имеет органическую природу цепей. Есть лишь единичные литературные данные по синтезу чисто силоксановых молекулярных щеток. Между тем, объединяя физико-химические свойства силоксанов и свойства, которые привносит щеточная архитектура, можно получить материалы нового уровня с уникальными характеристиками. Основные способы синтеза молекулярных щеток — это методы «прививка от», «прививка через» и «прививка к».

Ранее в ИСПМ РАН были синтезированы гребнеобразные полиметилсилоксаны на основе поли(натрийокси)метилсилсесквиоксановой матрицы, используя метод «прививка к»⁴.

В данной работе мы представляем синтез молекулярных щеток с основной силсесквиоксановой и боковыми силоксановыми цепями, в основе которого лежит реакция гидросилилирования (рис.1).

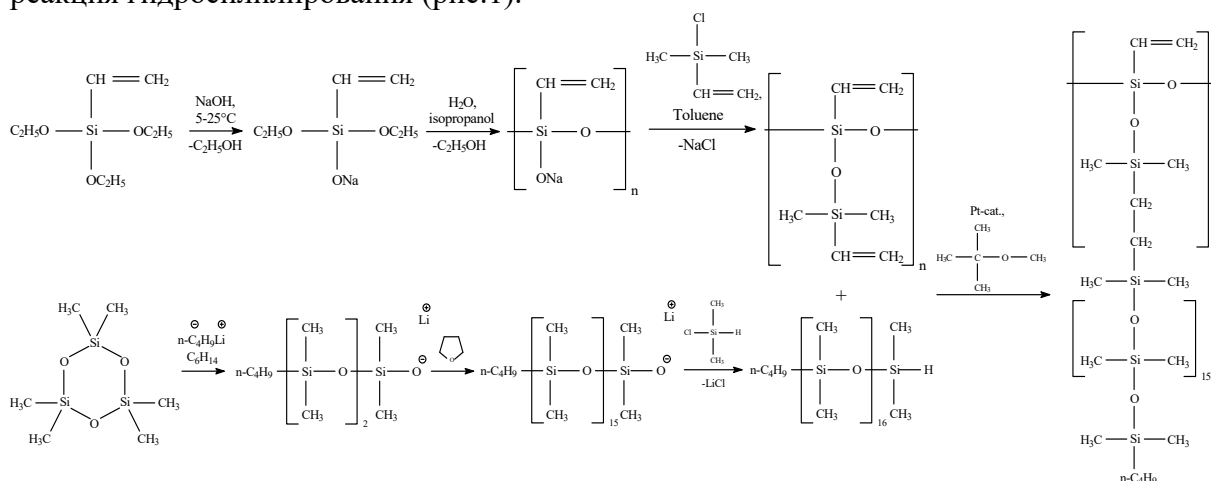


Рис.1. Схема синтеза молекулярных щеток с основной силсесквиоксановой и боковыми силоксановыми цепями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-73-30030).

¹ J. Burdyńska, Y. Li, A. V. Aggarwal, S. Höger, S. S. Sheiko, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12762; DOI: <https://doi.org/10.1021/ja506780y>.

² L. He, J. Huang, Y. Chen, X. Xu, L. Liu, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3845; DOI: <https://doi.org/10.1021/ma0475333>.

³ H. Lee, K. Matyjaszewski, S. Yu-Su, S. S. Sheiko, *Macromolecules*, 2008, **41**, 6073; DOI: <https://doi.org/10.1021/ma800412s>.

⁴ M. A. Obrezkova, A. A. Kalinina, I. V. Pavlichenko, N. G. Vasilenko, M. V. Mironova, A. V. Semakov, V. G. Kulichikhin, M. I. Buzin, A. M. Muzafarov, *Silicon*, 2014, **7**(2), 1-13.

Синтез и свойства полимеров на основе трифениламина с боковыми электроноакцепторными группами

И.А. Чуйко^{1}, А.В. Бакиров, Е.А. Свидченко, А.К. Калиниченко, А.Л. Маннанов, Ю.Н. Лупоносов¹*

¹Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: chuyko@ispm.ru

На сегодняшний день разработан широкий спектр органических дырочно-транспортных материалов на основе производных трифениламина (ТФА), которые являются важными компонентами устройств органической электроники и фотоники¹. Благодаря наличию таких свойств материалов, как высокая термостабильность, хорошая растворимость в органических растворителях, пленкообразующая способность, улучшенная адгезия к подложке, особое внимание уделяется полимерам на основе ТФА².

Варьируя строение боковых цепей полимеров путем введения различных π -спейсеров и электроноакцепторных групп, можно эффективно настраивать оптоэлектронные свойства материалов. Посредством донорно-акцепторных (Д-А) взаимодействий, а также путем увеличения сопряжения в молекуле^{3, 4} можно изменять область поглощения света, варьировать энергию уровней ВЗМО и НСМО, уменьшать ширину запрещенной зоны дырочно-транспортных материалов и улучшать выходные параметры органических фотоэлектрических устройств.

Наиболее простой способ синтеза полимеров на основе ТФА – окислительная полимеризация с FeCl_3 ³. Такой способ, в отличие от реакций кросс-сочетания, не требует использования дорогостоящих катализаторов и токсичных элементоорганических соединений⁴.

В данной работе представлены полимеры Д-А на основе ТФА, полученные методом окислительной полимеризации. Изучены их оптические, электрохимические и термические свойства, а также проведены первичные данные исследования полученных материалов в оптоэлектронных устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FFSM-2021-0005).

¹ Farokhi A., Shahroosvand H., Monache G.D., Pilkington M., Nazeeruddin M.K. Chem. Soc. Rev. 2022, **51**, 5974-6064

² Xie Y.-M., Yao Q., Xue Q., Zeng Z., Niu T., Zhou Y., Zhuo M.-P., Tsang S.-W., Yip H.-L., Cao Y. Interdiscipl. Mater. 2022, **1**, 281-293

³ Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Chuyko I.A., Peregudova S.M., Ponomarenko S.A. New J. Chem. 2022, **46**, 12311

⁴ Wenyan W., Hongjin C., Gang Z., Rui Z., Jian L. Chin. J. of Org. Chem. 2020, **40** (8), 2513-2519

Синтез и исследование свойств лестничных полифенилсилсесквиоксанов, полученных из прекурсоров различного строения

Шакирова А.Р.,^{1,2} Ершова Т.О.,¹ Анисимов А.А.,^{1,2} Манохина Е.А.,¹ Щеголихина О.И.¹ и Музафаров А.М.^{1,3}

¹Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва

²Московский физико-технический институт, г. Москва

³Институт синтетических полимерных материалов РАН, г. Москва

*e-mail: albina.shakirova@yandex.ru

Полифенилсилсесквиоксаны – класс кремнийорганических соединений, обладающий рядом ценных физико-химических свойств, благодаря которым их можно использовать в качестве термостойких, защитных и гидрофобных покрытий, а также материалов для оптоэлектроники. Среди данного класса соединений лестничные полифенилсилсесквиоксаны (л-ПФСС) вызывают наибольший интерес. Классический метод получения л-ПФСС представляет собой трудоемкий процесс, который требует использование различных растворителей и катализаторов [1]. Таким образом, поиск новых методов получения полимеров данного класса является актуальной задачей.

Ранее нами был разработан и оптимизирован метод синтеза л-ПФСС путем конденсации *cis*-[PhSi(O)OH]₄ в среде аммиака, применение которого позволяет упростить процесс синтеза и избежать использования дополнительных растворителей и катализаторов [2-3].

Дальнейшей целью работы был синтез и исследование свойств л-ПФСС, полученных из прекурсоров различного строения.

В качестве исходных мономеров нами были выбраны *cis*-[PhSi(O)OH]₆, *tris-cis-tris-trans*-[PhSi(O)OH]₁₂ и PhSi(OH)₃ (Рис 1). В результате работы были получены растворимые высокомолекулярные лестничные полифенилсилсесквиоксаны, способные образовывать прозрачные, прочные пленки. Структура и свойства синтезированных полимеров были исследованы комплексом физико-химических методов анализа.

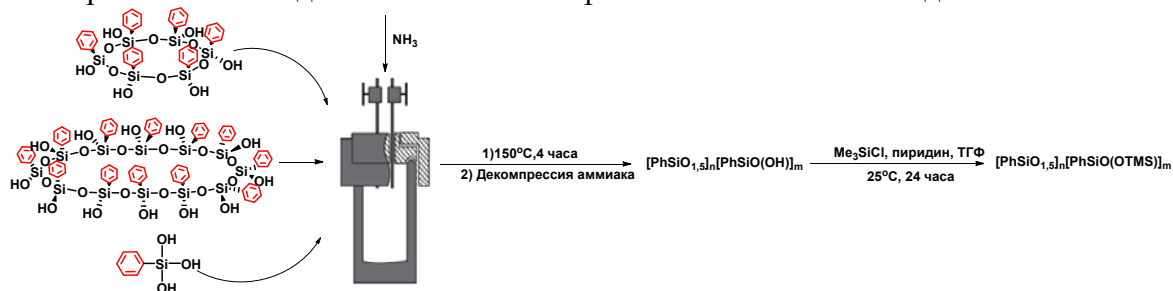


Рис.1. Общая схема синтеза л-ПФСС в среде аммиака.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №21-73-20225)

1. Brown J.F. et al. Double chain polymers of phenylsilsequioxane // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. **Vol. 82**, № 23. P. 6194–6195.
2. A. A. Anisimov et al. Condensation of all-*cis*-tetraphenylcyclotetrasiloxanetetraol in ammonia: new method for preparation of ladder-like polyphenylsilsequioxanes// *Mendeleev Commun.*, 2019, **Vol. 29**, P. 421–423.
3. T.O. Ershova et al. A Versatile equilibrium method for the synthesis of high-strength, ladder-like polyphenylsilsequioxanes with finely tunable molecular parameters // *Polymers*. 2021, **Vol. 13**. P. 4452.

Исследование процесса гидросилилирования в синтезе органосилоксанов, содержащих мезоионные заместители.

И.И. Шакуров, Е.С. Транкина, И.А. Черепанов, Н.Г. Фролова.*

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

*e-mail: ivan-shakurov@mail.ru

Процессы гидросилилирования (присоединение гидридов кремния к кратным связям) находят широкое применение как в синтезе новых функционализированных силановых мономеров, так и при проведении химической модификации кремнийорганических полимеров и получении гибридных органо-неорганических полимеров. В настоящее время появляется все больше работ, направленных на синтез новых полисилоксанов, в структуре которых присутствуют разнообразные функциональные группировки, обуславливающие различные типы межмолекулярных взаимодействий за счет водородных связей, π -d и диполь-дипольного связывания и т.д., на основе которых могут быть разработаны стимул-чувствительные материалы различного назначения. Мезоионные соединения обладают уникальным электронным строением, необычными физико-химическими свойствами (высокий дипольный момент и коэффициент экстинкции), а также широким спектром биологической активности. Введение их в структуру полиорганосилоксанов может не только улучшить межмолекулярное взаимодействие, а также придать характеристики (фунгицидные, бактерицидные и др.) несвойственные традиционным полимерам, расширив тем самым области применения материалов на их основе.

В представленной работе изучена реакционная способность сиднонилзамещенных силанов, имеющих гидридные или винилные группировки, в процессе гидросилилирования (Рис.1). В качестве катализаторов были использованы различные соединения платины (H_2PtCl_6 , $[\text{Pt}]^0$, Cp_2PtCl_2) и родия ($\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Cl}$).

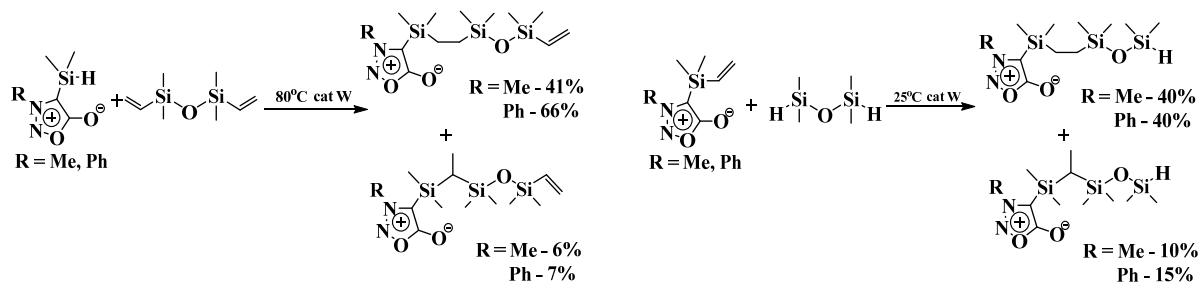


Рис.1. Схема реакции гидросилилирования на модельных дивинилтетраметилдисилоксане и тетраметилсилоксане.

В результате проведенного исследования было установлено, что сиднонильный заместитель при атоме кремния обладает положительным индукционным эффектом, что позволяет проводить гидросилилирование винилсиднонилдиметилсиланов в мягких условиях. Высокие выходы целевых продуктов были достигнуты при использовании $\text{Rh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Cl}$. Катализатор Карстеда $[\text{Pt}]^0$ показал слишком высокую активность в реакции, что приводило к разрушению исходных сиднонилзамещенных силанов с образованием сиднонов, не содержащих кремниевых заместителей и смеси олигодиметилсилоксанов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛЬНОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ КАК СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Шамсутдинова Р. Н.^{1,2}, Солдатова А. Е.¹, Цегельская А. Ю.¹, Монахова К. З.¹, Бурть Е. С.³, Плиско Т. В.³, Бильдюкевич А. В.³, Кузнецов А. А.¹.

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова

² Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова МИРЭА Российского Технологического Университета

³ Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

E-mail: rshamsutdinova2001@gmail.com

Ароматические полиимиды – класс полимеров, сочетающих уникальные свойства: высокие термические характеристики, механические свойства, фото-, радиационную стойкость, возможность использования в экстремальных условиях. Одним из перспективных направлений использования ПИ является области газоразделения и первапорации, благодаря их высокой селективности в данных процессах. Следовательно, ПИ являются перспективными объектами в качестве мембранных материалов для улавливания диоксида углерода, концентрации и извлечение спиртов из биомассы для получения биотоплива, удаления летучих органических соединений из сточных вод и разделения алифатических и ароматических изомеров, что важно для получения сырья для химической промышленности. Кроме этого, в последнее десятилетие для данной цели активно изучаются полиимиды сложной топологии, в том числе разветвленной структуры.

В данной работе полиимиды сильно разветвленной (СР) структуры были использованы как сшивающие агенты для создания тонкоплёночных мембран для разделения смеси вода-изопропиловый спирт на основе линейного полиимиды, синтезированного на основе 3,4-оксидианилина и диангирида 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокс)бис(фталевый ангидрид) (диангидрид А). СР ПИ был синтезирован с использованием оригинального метода высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты на основе тетраамина 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен] и диангирида А (Рисунок 1).

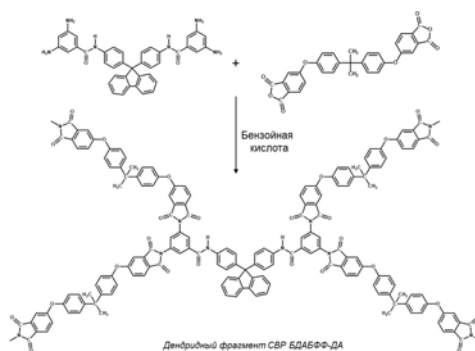


Рисунок 1 – Схема синтеза СР ПИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-53-04022 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №Х21РМ-058.

Влияния добавки Sn на механохимический прямой синтез тетраметоксисиланов

*М.В. Шишканов⁴, И.Н. Крижановский^{1,2}, М.Н. Темников^{1,2}, А.А. Анисимов^{1,2},
А.М. Музафаров^{1,3}*

¹*Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н.Несмеянова*

²*Тульский государственный педагогический университет имени Л.Н.Толстого*

³*Институт синтетических полимерных материалов имени С.Н.Ениколопова*

⁴*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева*

*e-mail: schishkanovmihail@yandex.ru

Основной метод получения тетраалкоксисиланов – этерификация тетрахлорсилана соответствующим спиртом с выделением большого количества HCl, который необходимо собирать и утилизировать. Также тетрахлорсилан – высокотоксичное соединение, нестабильное на воздухе. Альтернатива традиционному способу получения тетраалкоксисиланов – прямой синтез данных мономеров из кремния и спирта¹.

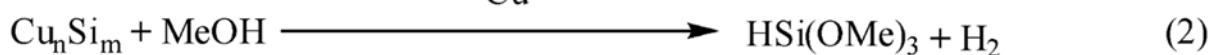
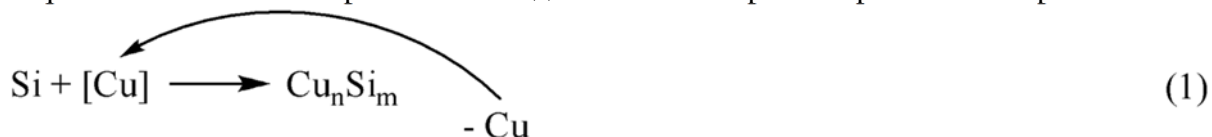


Рис. 1: Схема реакции кремния с метанолом в присутствии медного катализатора.

В качестве источника меди для прямого синтеза можно использовать оксиды меди, которые являются стабильными и широко доступными прекатализаторами для синтеза как алкокси-, так и хлорсиланов². Применение CuO вместо CuCl позволит исключить присутствие хлора в процессе синтеза алкоксисиланов. Однако оксид меди обладает более низкой каталитической активностью по сравнению с хлоридом меди, что снижает его привлекательность в качестве катализатора.

Мы обнаружили, что добавление небольшого количества олова (3000 ppm), в виде SnCl₂ или тонкодисперсного Sn(0) позволяет резко ускорить этот процесс. Использование добавки олова больше определённого количества – ингибирует процесс, но не блокирует его полностью. Таким образом, использование оксида меди (II) с добавкой олова позволяет увеличить скорость прямого синтеза тетраметоксисилана до значения, сопоставимого со скоростью процесса на CuCl, который является одним из самых активных катализаторов данного процесса.

В настоящем докладе мы демонстрируем результаты исследования действия добавки олова на контактную массу в условиях механохимического прямого синтеза тетраметоксисилана.

Работа поддержана Грантом Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТГПУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030» № 073-03-2023-030/2.

¹ Temnikov M.N. et al. Direct synthesis of alkoxyasilanes: current state, challenges and prospects // Russ. Chem. Rev. 2023. Vol. 92, № 7.

² Chigondo F., Zeelie B., Watts P. Selective Direct Synthesis of Trialkoxyasilanes in a Packed Bed Flow Tubular Reactor // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. Vol. 4, № 11. P. 6237–6243.

Синтез и исследование поверхностной активности и самоорганизации амфифильных стереорегулярных циклосилоксанов

Шкинёв П.Д., Дроздов Ф.В.¹, Крылов Ф.¹, Манохина Е.², Анисимов А.А.², Щеголихина О.И.², Музафаров А.М.^{1,2}

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Амфифильные вещества различной природы и строения имеют применение практически в каждой сфере деятельности человека, поэтому была и всегда будет актуальной задача по созданию, изучению и поиску их новых применений. Помимо всех прочих силоксановые ПАВ нашли широкое применение, благодаря своим уникальным поверхностно-активным свойствам.

В ходе данной работы на основе ранее полученных и отработанных в ИНЭОС РАН методик [1-2] темплатного синтеза стереорегулярных металлоциклосилоксанов был проведен синтез представительного ряда амфифильных стереорегулярных органоциклосилоксанов с фенильными заместителями при атоме кремния.

Исследование монослоев данных соединений с использованием ванны Ленгмюра и их визуализация с помощью микроскопии под углом Брюстера позволили выявить ряд зависимостей самоорганизации стереорегулярных циклосилоксанов от их размеров, наличия спейсера между гидрофильной группой и силоксановым кольцом и их стереорегулярности (полностью стереорегулярный или трис-цис/ трис-транс).

Методом многократного сжатия монослоев была выявлена зависимость склонности образования межмолекулярных связей в монослое от размера цикла.

Исследование равновесного давления растекания амфифильных стереорегулярных циклосилоксанов подтвердило зависимость термодинамически стабильного состояния монослоя от наличия спейсера между силоксановым кольцом и гидрофильной группой и от стереорегулярности цикла (полностью стереорегулярный или трис-цис/ трис-транс).

Также были отработаны методы функционализации и дальнейшей модификации стереорегулярных циклосилоксанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ № 22-13-00459)

1. Olga I. Shchegolikhina, Yulia A. Pozdnyakova, Yulia A. Molodtsova et al. Inorg. Chem. (2002), V41, №25, p.6892–6904
2. C. Zucchi, M. Mattioli, A. Cornia, et al., Inorganica Chimica Acta, (1998), V280, I 1–2, p.282-287

Гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана в нейтральных условиях под воздействием СВЧ излучения

Н.Г. Яхонтов^{1}, Калинина А.А.¹, Казакова В.В.¹, Музафаров А.М.¹*

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: yakhontov@ispm.ru

Тенденция к развитию новых технологий получения силоксановых продуктов, отвечающих принципам «Зелёной химии» и ужесточающимся требованиям к их безопасности и эффективности создаёт необходимость поиска новых подходов к гидролитической поликонденсации (ГПК) алкоксисиланов. Одним из главных ограничений существующих подходов к ГПК является необходимость использования катализаторов¹ для интенсификации процесса, что в свою очередь осложняет контроль за ходом реакции и приводит к образованию большого количества отходов. На основе предыдущих работ, посвящённых некаталитической гидролитической поликонденсации (НГПК) алкоксисиланов под давлением², с использованием ультразвукового³ и СВЧ⁴ излучения, нами разработан метод проведения НГПК тетраалкоксисиланов с использованием СВЧ излучения.

В работе исследована гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана под воздействием СВЧ излучения в отсутствие катализатора и растворителя при разных мольных соотношениях реагентов. Рассмотрено влияние на ход процесса мощности излучения, температуры и продолжительности воздействия. Определены границы использования такого подхода к синтезу полисилоксанов различного строения, которые были охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа.

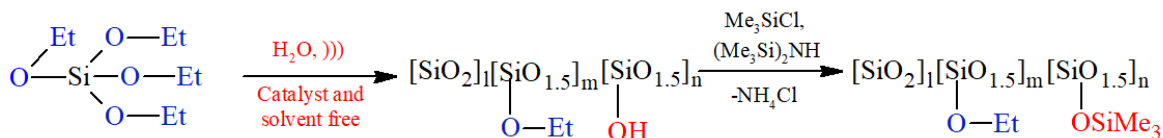


Рис.1 Схема реакции НГПК ТЭОС под воздействием СВЧ

В работе показано, что использование СВЧ излучения является перспективным способом проведения НГПК в отсутствие растворителя, обеспечивающим образование широкого спектра продуктов. Важным преимуществом НГПК тетраалкоксисиланов под воздействием СВЧ излучения в отсутствие катализаторов и растворителей является возможность контроля молекулярной массы и содержания остаточных гидроксид- и этокси- групп в образующемся продукте в широких пределах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-73-30030).

¹ A. A. Issa and A. S. Luyt, Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review, *Polymers*, Basel, 2019, **vol. 11**, pp. 537-578.

² Kalinina A. A. et al. Non-catalytic hydrolytic polycondensation of dialkoxidyorganosilanes under elevated pressure // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – **T. 66**. – №. 2. – С. 355-361.

³ Nikita G. Yakhontov, et al. Hydrolytic polycondensation of trimethoxymethylsilane under ultrasonic irradiation. *Mendelev Communications*. 2020, 30, 336–338.

⁴ Synthesis of multifunctional oligomethylsiloxanes by catalyst-free hydrolytic polycondensation of methyltrimethoxysilane under microwave radiation / A. A. Kalinina, O. B. Gorbatsevich, N. G. Yakhontov et al. // *Polymers*. — 2023. — **Vol. 15**, no. 2. — P. 291.

Расчетно-экспериментальное исследование релаксации напряжений в пористых гироидных скаффолдах на основе полилактида

О.В. Никуленкова, А.Е. Крупнин, В.В. Побежимов, А.А. Несмелов, Н.Г. Седуш*

НИЦ «Курчатовский институт»

*e-mail: artkrupnin@gmail.com

Скаффолды, представляющие собой трехмерные каркасы для клеток, широко используются в регенеративной медицине. Помимо ряда требований (биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность), Данные изделия должны обладать пористостью для удаления продуктов жизнедеятельности и диффузии питательных веществ, а также механическими свойствами, сопоставимыми с механическими свойствами нативной костной ткани. Одним из перспективных направлений в создании пористых скаффолдов являются аддитивные технологии, позволяющие быстро изготавливать изделия со сложной геометрией и топологией. В частности, широкое распространение получили каркасы на основе гироидной поверхности, уравнение которой позволяет гибко настраивать пористость конечных изделий и, как следствие, их механические свойства.

В работе экспериментально исследовано влияние геометрических параметров гироидной поверхности на механические свойства скаффолдов из полилактида, изготовленных с применением 3D-печати, в испытаниях на одноосное сжатие и релаксацию напряжений.

Образцы гироидных скаффолдов с пористостью 50-83% изготавливали из коммерческого полилактида методом послойного наплавления (fused deposition modeling) в соответствии со стандартом ASTM D2990-01. По результатам испытаний на одноосное сжатие определяли модуль упругости и предел текучести. Испытания на релаксацию проводили для трех значений начальных напряжений, лежащих в диапазоне упругих деформаций в течение 1 часа. Испытания проводили при 37С на испытательной машине Instron 34SC-1, оснащенной биованной BioPuls. По результатам испытаний на релаксацию напряжений определяли параметры экспоненциального ядра и ядра Абеля, а также функциональную зависимость между значениями этих параметров и пористостью образца.

В работе обсуждается применение пористых скаффолдов в регенеративной медицине, а также влияние параметров гироидной поверхности на механические свойства полученных изделий, проводится их сопоставление с механическими свойствами нативной губчатой костной ткани.

Авторы благодарят ресурсные центры аддитивных и виртуальных технологий и «Полимер» за помощь при проведении исследований.

Работа выполнена в рамках Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Костные цементы на основе ПММА и природных наноматериалов: улучшенные высвобождение антибиотика и микротвёрдость

К.А. Чередниченко^{1}, Д.В. Римашевский^{1,2}, А.Р. Сайфутдинова¹, А.А. Панченко¹,
Д.К. Копицын¹*

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кафедра физической и коллоидной химии, Москва, Россия

² Российский университет дружбы народов им. П. Лумумбы, кафедра травматологии и ортопедии, Москва, Россия

*e-mail: cherednichenko.k@gubkin.ru

Введение в костный цемент антибиотиков (АБ) является традиционным способом снижения риска послеоперационных имплант-ассоциированных инфекций. При этом акриловый костный цемент (полиметилметакрилат) нельзя назвать идеальным антибактериальным носителем: нагревание цемента при его полимеризации ограничивает спектр применяемых препаратов и снижает их активность; высвобождается лишь небольшая часть из добавленных в костный цемент АБ и только с поверхностного слоя; увеличение концентрации АБ в цементе в попытке повысить его антибактериальную активность негативно сказывается на механических характеристиках цемента; добавление некоторых АБ (в частности рифампицина) нарушает процесс полимеризации, повышает токсичность и снижает прочность цемента; быстрое падение концентрации высвобождаемого АБ ниже минимальной подавляющей концентрации может выступать фактором риска развития антибиотикорезистентности; добавление АБ в костный цемент полностью не защищает его от формирования бактериальной биопленки на поверхности. Для улучшения антибактериальных свойств костного цемента существует необходимость его модификации за счет добавления материалов, способных с одной стороны сохранить или улучшить его механические характеристики (прочность, способность к адгезии к металлическим имплантатам, интердигитацию и т.д) с другой, позволит расширить спектр применяемых антибактериальных агентов способных сочетать разные механизмы подавления роста бактерий и обеспечивать пролонгированное клинически значимое противомикробное действие¹.

В данной работе акриловый костный цемент, содержащий 10 масс.% антибиотика (ванкомицина) был модифицирован различными природными микро- и наноразмерными добавками: галлуазитные нанотрубки (ГНТ), нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ), нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) и микрофибриллярная целлюлоза (МФЦ). Было исследовано влияние перечисленных добавок на скорость и степень полимеризации костного цемента, а также максимальную температуру полимеризации. В ходе проведённых исследований было обнаружено, что НФЦ, ГНТ и МФЦ значительно увеличивают высвобождение АБ из полимерной матрицы на протяжении 10 дней по сравнению с немодифицированным костным цементом. Введение всех вышеперечисленных добавок также положительно сказалось на микротвёрдости образцов. Применение полученных материалов на практике позволит в перспективе снизить дозировку или вовсе отказаться от послеоперационной системной антибиотикотерапии, что значительно снизит риски дальнейшего развития множественной устойчивости к антибиотикам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-73-10224).

¹ Kenny S.M., Buggy M. *J. Mat. Sci.: Materials in Medicine* 2003, **14**, 923-938.

Кремнийорганические сорбенты в хроматографии мицеллярных растворов

А.Ю.Эльтеков, А.К.Буряк

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

e-mail: a.eltekov@gmail.com

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются одним из самых распространенных химических загрязнений водоемов. В этой связи весьма актуально развитие методов анализа водных сред на присутствие ПАВ и разработка эффективных способов очистки водных сред путем извлечения ПАВ.

Благодаря современной аппаратуре и высокочувствительным детекторам метод жидкостной хроматографии (ЖХ) нашел широкое применение для физико-химических исследований поверхностных явлений, в частности, для анализа межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз раствор ПАВ - твердое тело и вычисления параметров сорбции молекул ПАВ [1 - 3].

В данной работе были синтезированы кремнийорганические сорбенты типа СБА-15 и МСМ-41, поровое пространство которых представляет собой регулярные каналы цилиндрической формы и определены их характеристики по результатам электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и низкотемпературной адсорбции азота.

Из хроматограмм были вычислены изотермы адсорбции и термодинамические параметры процесса взаимодействия молекул алкил-полиоксиэтиленов в цилиндрических каналах пор СБА-15 и МСМ-41 при температурах 298 и 318 К. Для описания изотерм адсорбции ПАВ в начальной области равновесных концентраций, где изотермы адсорбции близки к линейным, было использовано уравнение изотермы адсорбции Генри [2, 3]. В широкой области равновесных концентраций для описания изотерм адсорбции ПАВ в цилиндрических каналах пор СБА-15 и МСМ-41 было использовано общее уравнение изотермы адсорбции ПАВ [2, 3]. Вычислены константы уравнения изотермы адсорбции и обсуждены их зависимости от структуры адсорбента, химического строения ПАВ и температуры эксперимента.

-
1. Eltekov A.Yu. *J. Chromatogr. A.* 2005, **1100** (1), 15-19.
 2. Eltekov A.Y., Findenegg G.H. *J. Chromatogr. A.* 2007, **1150**, 236-240.
 3. Eltekov A.Yu. *Sorption and Chromatogr. Processes.* 2015, **15** (3), 456-463.

Изучение влияния типа растворителя на пористость гибридных фосфазен-силикатов

Е.А. Карпова^{1*}, Г.А. Заргарагоян¹, М.А. Солдатов¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева

*e-mail: EkaterinaAKarpova@yandex.ru

Перспективным вопросом химии полимеров является разработка гибридных фосфазен-силоксановых соединений, на основе которых планируется создание инертных биоматериалов, эластомеров, гидрофобных покрытий и других структур с рядом труднодостижимых эксплуатационных характеристик. Кремнийсодержащие материалы являются хорошо изученными, их активно рассматривают в качестве материалов для биомедицинских применений^{1,2}. В частности, пористые материалы на их основе отличаются биосовместимостью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред, термической стабильностью, невысокой стоимостью, высоким отношением площади поверхности к объему, а также возможностью регулирования размеров получаемых частиц. Наличие пор в структуре носителя позволяет осуществить максимальную загрузку БАВ, что не только снижает вводимую дозу препарата, но и позволяет уменьшить метаболическую нагрузку на почки³. Системы доставки на основе пористых структур часто используются для доставки ЛС с низкой растворимостью в водных средах. Высвобождение БАВ из пористого носителя может требовать различного времени, начиная от нескольких минут и заканчивая несколькими днями.

Ранее нами был получен новый гибридный высокосшитый полимерный материала на основе шестифункционального гексахлорциклотрифосфазена и восьмифункционального полиэдрального октатетраметиламмоний силиката⁴. Выделенный гибридный силикат-фосфазен обладает высокой гидролитической чувствительностью за счет наличия в его составе гидролитически нестойкой связи Р-О-Si и склонен к постепенному разложению с образованием малотоксичных продуктов гидролиза – фосфатов аммония и диоксида кремния. Таким образом, полученный продукт может быть использован в области практической медицины, в частности, в сфере создания систем доставки лекарственных средств.

С целью изучения влияния типа растворителя и, следовательно, фазового состава реакционной среды, взаимодействие указанных многофункциональных мономеров проводили как в среде полярного апротонного диоксана, так и полярного протонного этанола. Химическое строение продуктов было подтверждено методами ИК-спектроскопии, твердотельной ЯМР-спектроскопии, а также рентгенного и элементного анализами. Удельные площади материалов были измерены с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота. Расчет площади поверхности был произведен методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с применением предустановленного программного обеспечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-00867)

¹ J. Curtis, S. D. Steichen, in *Biomaterials Science*, Elsevier, 2020, 109–123.

² M. Zare, E. R. Ghomi, P. D. Venkatraman, S. Ramakrishna, *J of Applied Polymer Sci* 2021, **138**, 50969.

³ G. Yurtdaş-Kırmıoğlu, Y. Süzen-Demircioğlu, M. S. Berkman, S. Metinoğlu-Örüm, E. Altun, *Polym. Bull.* 2021, **78**, 6221–6250.

⁴ A. I. Chernysheva, E. A. Karpova, D. A. Terentyeva, N. S. Tsivkovsky, Y. M. Selivantev, O. A. Raitman, M. V. Gorlov, M. A. Soldatov, *Reactive and Functional Polymers* 2023, **182**, 105491.

Синтез и характеристика Cu-Ni наночастиц, стабилизированных макромолекулами

И.Ю. Исаева^{1}, И.В. Моренко¹, Г.Ю. Остаева¹, А.А. Литманович¹*

¹Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)

*e-mail: irina-razumova-xim@yandex.ru

Несмотря на успехи, достигнутые в области нанотехнологии в последние десятилетия, вопрос о разработке новых подходов к получению наноматериалов остается актуален и в настоящее время. Это касается и синтеза металлосодержащих наночастиц, состоящих из одного, двух и более видов металлов.

В настоящей работе исследовано формирование медно-никелевых наночастиц в присутствии макромолекул. В качестве прекурсоров биметаллических частиц использовали сульфаты меди и никеля. Ионы металлов восстанавливали трет-бутиламин-бораном в разбавленных растворах поли-N-винилпирролидона. Формирование наночастиц осуществляли двумя способами. В первом способе рассматривали исходную гомогенную систему, в которой были созданы необходимые условия для реализации псевдоматричного механизма формирования новой фазы в присутствии макромолекул. Восстановление проводили в водном растворе полимера в присутствии двух солей (CuSO_4 и NiSO_4). Во втором способе реакцию проводили в гетерогенной системе, используя наночастицы меди. Сначала реакцию осуществляли в растворе полимера и CuSO_4 , получая наночастицы меди размером около 3 нм, а затем в полученный золь добавляли раствор сульфата никеля и свежую порцию восстановителя. Системы исследовали при различных условиях синтеза, варьируя молекулярную массу полимера, концентрации, соотношения реагентов и температуру.

Продукты реакции были охарактеризованы с помощью ПЭМ, ПРЭМ, РЭМ и РФА. Во всех случаях образовывались сферические частицы, состоящие из ядра (гцк-Cu), поверхность которого покрыта кристаллитами оксидов гцк- Cu_2O , м- CuO и гцк- NiO . Выявлено, что частицы, сформированные при синтезе по второму способу, были более мелкими - диаметром до 7 нм. Частицы, полученные при использовании первого способа, имели размеры до 80 нм. Кроме того, частицы, полученные вторым способом, содержали большее количество никеля (10%). Определено, что агрегативная устойчивость и устойчивость к окислению металлов была также выше у золь, полученных вторым способом. Предполагается, что наночастицы меди во втором способе играют роль зародышеобразователей и оказывают каталитическое действие на восстановление Ni (II).

Разделение вкладов первого и второго порядка в константу магнитной анизотропии включений MnSb в матрице InSb

А.И. Дмитриев^{1}, А.В. Кочура^{2,5}, А.П. Кузьменко², Зо Хтет Аунг², В.В. Родионов², С.Ф. Маренкин^{3,4}, Б.А. Аронзон⁵*

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

²Юго-Западный государственный университет

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

⁴Национальный исследовательский технологический университет МИСиС

⁵Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

*e-mail: aid@icp.ac.ru

Измерены и проанализированы зависимости намагниченности игольчатых монокристаллических включений MnSb в матрице InSb (рис. 1) от напряженности магнитного поля $M(H)$ в интервале температур 5 – 350 K¹. Аппроксимации зависимостей $M(H)$ в достаточно сильных магнитных полях в рамках закона асимптотического насыщения, позволила определить константы магнитной анизотропии (МА) первого K_1 и второго K_2 порядков. Установлены температурные зависимости $K_1(T)$ и $K_2(T)$. Выполнена их аппроксимация модифицированной формулой Брюхатова-Киренского (рис. 2). Экстраполяция зависимости $K_1(T)$ в область высоких температур позволила предсказать температуру спин-переориентационного перехода $T_{SR} = 570$ K (рис. 2).

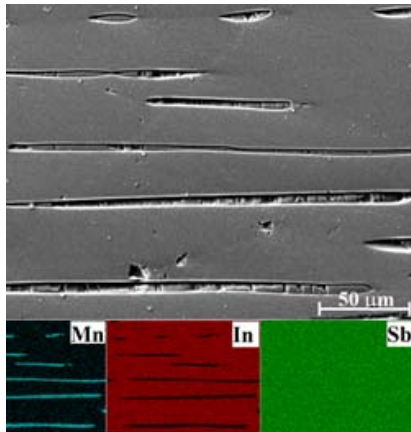


Рис. 1. Сканирующее электронно-микроскопическое изображение игольчатых монокристаллических включений MnSb в матрице InSb вдоль оси роста MnSb [001] с картами распределения элементов

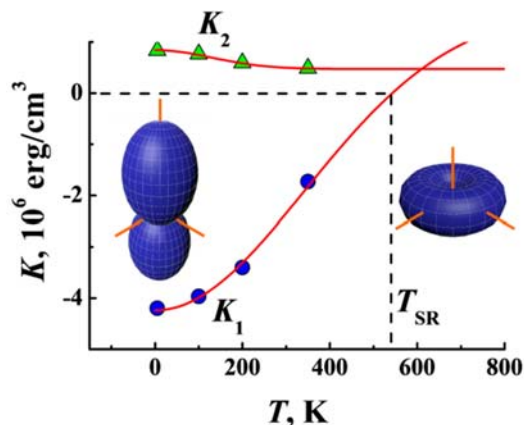


Рис. 2. Температурные зависимости констант МА K_1 и K_2 . На вставках – схематические изображения поверхностей МА, соответствующих анизотропии типа «легкая ось» (справа) и «легкая плоскость» (слева)

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственных заданий АААА-А19-119092390079-8, 0851-2020-0035, а также РФФ (21-12-00254) и программы «Приоритет-2030» (075-15-2021-1213).

¹ Дмитриев А.И., Кочура А.В., Маренкин С.Ф., Lahderanta Е., Кузьменко А.П., Аронзон Б.А. *Письма в ЖТФ*. 2021, **47**(10), 46-49.

Термодинамика спонтанного спин-переориентационного перехода в наночастицах $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$

А.И. Дмитриев, М.С. Дмитриева*

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

*e-mail: alex-dmitriev2005@yandex.ru

Измерения магнитных свойств в области спиновой переориентации обнаруживают температурный гистерезис¹ при охлаждении и нагревании наночастиц $\varepsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$ (рис. 1, рис. 2), характерный для фазового перехода первого рода. Разделены вклады высокотемпературной фазы с высоким значением намагниченности и низкотемпературной фазы с низким значением намагниченности в суммарную намагниченность наночастиц $\varepsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$. Установлены основные термодинамические закономерности магнитного фазового перехода. Определены энтальпии и энтропии, а также другие термодинамические характеристики спин-переориентационного перехода, регистрируемого в различных магнитных полях. Обнаружено, что спин-переориентационный переход является магниточувствительным.

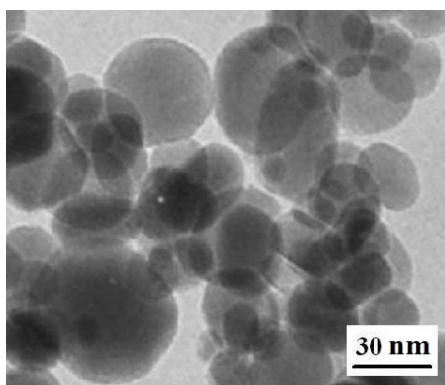


Рис. 1. Изображение наночастиц $\varepsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа

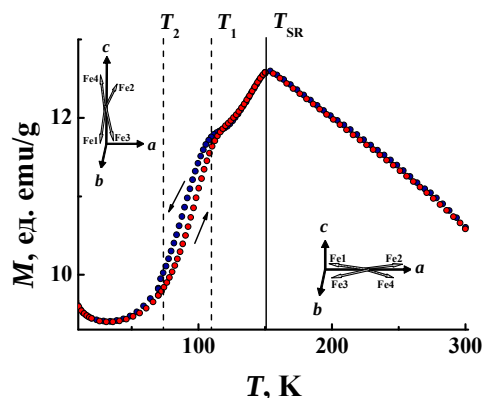


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности наночастиц $\varepsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$, измеренные при охлаждении (синие символы) и нагревании (красные символы). Сплошной вертикальной линией обозначена температура спин-переориентационного перехода $T_{sr} = 150$ К. Пунктирными вертикальными линиями обозначены температуры T_1 и T_2 , соответствующие области метастабильного сосуществования обеих фаз. Стрелками указаны направления изменения температуры

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания АААА-А19-119092390079-8.

¹ Дмитриев А.И., Моргунов Р.Б. *ФНТ*. 20135, **41**(11), 1174-1180.

Модификация химических волокон плазмой высокочастотного разряда

И.К. Некрасов^{1,2}, И.Ш. Абдуллин², Ф.Р. Сагитова³*

¹Казанский федеральный университет

²ООО «Плазма-ВСТ»

³Казанский национальный исследовательский технологический университет

*e-mail: igor05071997@mail.ru

Плазменные методы модификации изделий и материалов все активнее применяются в различных областях промышленности, в том числе при создании композиционных материалов на основе химических волокон (ХВ).

Одним из зарекомендовавших себя плазменных способов является метод обработки в высокочастотных (ВЧ) разрядах пониженного давления [1]. Широкое распространение данный метод получил при обработке полимеров, кожи и меха, волокнистых материалов, металлических изделий. Главным механизмом обработки в ВЧ разрядах пониженного давления является низкоэнергетическая ионная бомбардировка поверхности обрабатываемого материала [1].

Некоторые виды ХВ способны выдерживать высокие температуры (несколько сотен градусов по Цельсию), такие как стекловолокна и углеродные волокна. Следовательно, данные виды ХВ можно подвергать плазменной обработке при высоких температурах с целью достижения большей адгезии. При пониженных давлениях (10-100 Па) для ВЧ разрядов необходимые термические условия наиболее реализуемы в индукционном ВЧ (ВЧИ) разряде.

Представляет интерес определение параметров разряда, при которых достигается широкий диапазон возможных температур обработки, а также наибольшее расстояние между изотермами плазменной струи. Определено, что наибольший градиент температуры достигается при следующих параметрах: давление 66,5 Па, мощность разряд 2 кВт, плазмообразующие газы – аргон и воздух. Температурное распределение представлено на рис.1, где r – расстояние от оси плазмотрона, z – высота.

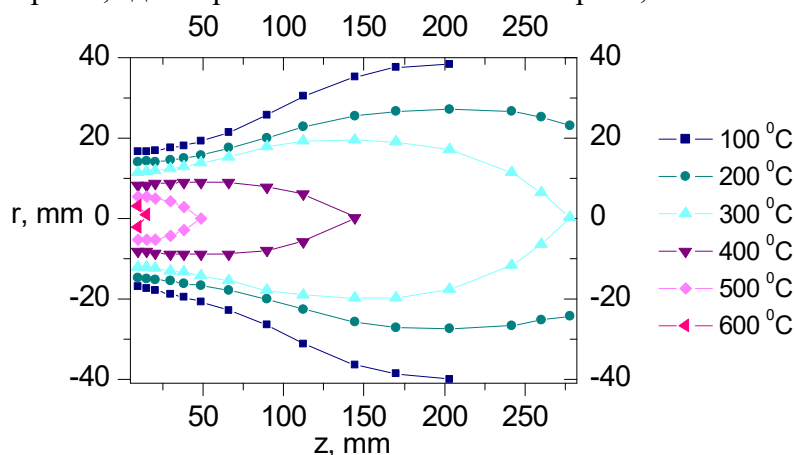


Рис. 1. Температурное распределение ВЧИ струи при давлении 66,5 Па.

Таким образом показано, что при давлении в 66,5 Па температура обработки может варьироваться до 600 °C. Равномерность обработки будет достигаться при температурах до 400 °C. При больших температурах расстояние между изотермами становится крайне низким.

¹ Abdullin, I.S., Zheltuhin, V.S., Nekrasov, I.K. et al. *High Energy Chem* 57 (Suppl 1)

Физическое старение прокатанных пленок полилактида

Г.С. Петерс¹, А.В. Ефимов², Т.Е. Гроховская², Е.С. Трофимчук²

¹НИИ « Курчатовский институт»

²Московский Государственный Университет, Химический факультет

*e-mail: postmaster@belozersky.msu.ru

Известно, что образцы аморфного ПЛА, полученные закалкой из расплава пластичны. Они деформируются с образованием шейки и разрывные удлинения достигают 200 - 250 %. Вместе с тем, в результате физического старения при комнатной температуре уже через сутки образцы ПЛА становятся хрупкими. Разрывные удлинения падают до 10 -20 %. Шейка при деформации не образуется. На поверхности образца перед зоной разрыва видны множество крейзов.

В настоящей работе исследовано влияние предварительной прокатки на физическое старение пленок полилактида (ПЛА).

Пленки ПЛА, полученные быстрым охлаждением расплава, толщиной 500 мкм прокатывали на лабораторных вальцах при комнатной температуре между двумя валками, вращающимися с одинаковой скоростью. В результате прокатки увеличивалась длина и, соответственно, уменьшалась толщина образцов, а ширина не менялась. Степень прокатки Λ оценивали как отношение исходной толщины d_0 к толщине прокатанной пленки d : $\Lambda = d_0/d$. Величину Λ варьировали от 1.33 до 2.5 изменением ширины зазора между валками.

Было, установлено, что с увеличением степени предварительной деформации (прокатки) монотонно увеличиваются значения предела прочности ПЛА и одновременно уменьшается удлинение полимера при разрыве (инженерная прочность при разрыве увеличивается пропорциональна степени прокатки). Вместе с тем, наблюдается довольно умеренный рост предела текучести при прокатке (так при степени прокатки 2.5 предел текучести возрастает примерно на 40 %)

В результате прокатки возрастает наклон конечного участка деформационных кривых, т.е. усиливается деформационное упрочнение полимера вследствие его молекулярной ориентации.

Вместе с тем, установлено, что прокатка предотвращает охрупчивание вызванное физическим старением ПЛА. Предварительно деформированный полимер сохраняет пластичность в течение по крайней мере 90 дней старения при комнатной температуре ($\Lambda = 2$ и 2.5). Например, значения прочности ~ 90 МПа и разрывного удлинения $\sim 90 - 100$ % для ПЛА прокатанного в 2.5 раза практически не изменяются в процессе старения при комнатной температуре. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния было показано, что деформация таких образцов не сопровождается образованием крейзов.

Таким образом, предварительная ориентация существенно увеличивает прочность, а также одновременно увеличивает пластичность стеклообразного полимера.

В работе предложен механизм наблюдаемого явления. Выявлены факторы, способствующие повышению пластичности ПЛА после прокатки.

Формирование композитных материалов с применением функциональных сверхразветвленных полиорганосилоксанов и наночастиц переходных металлов

Розанова Ю.В.^{1,2}, Мигулин Д. А.¹, Мешков И.Б.¹, Музафаров А.М.¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

²Московский физико-технический институт

*e-mail: rozanova@ispm.ru

В рамках данного исследования был получен и охарактеризован ряд функциональных кремнийорганических полимеров, обладающих сверхразветвленной молекулярной структурой. Синтезированные полимеры были использованы для стабилизации наночастиц серебра контролируемого размера [1, 2].

Исследование включало изучение возможностей создания композитных материалов на основе сверхразветвленных азотсодержащих полиорганосилоксановых полимеров [3], координирующих наночастицы серебра (в диапазоне размеров от 1 до 20 нм) и золота. Этот тип функциональных полимерных композитов представляет значительный интерес, поскольку он обеспечивает возможность функционализации различных материалов.

Полученные нанокомпозитные материалы были проанализированы с использованием современных физико-химических методов.

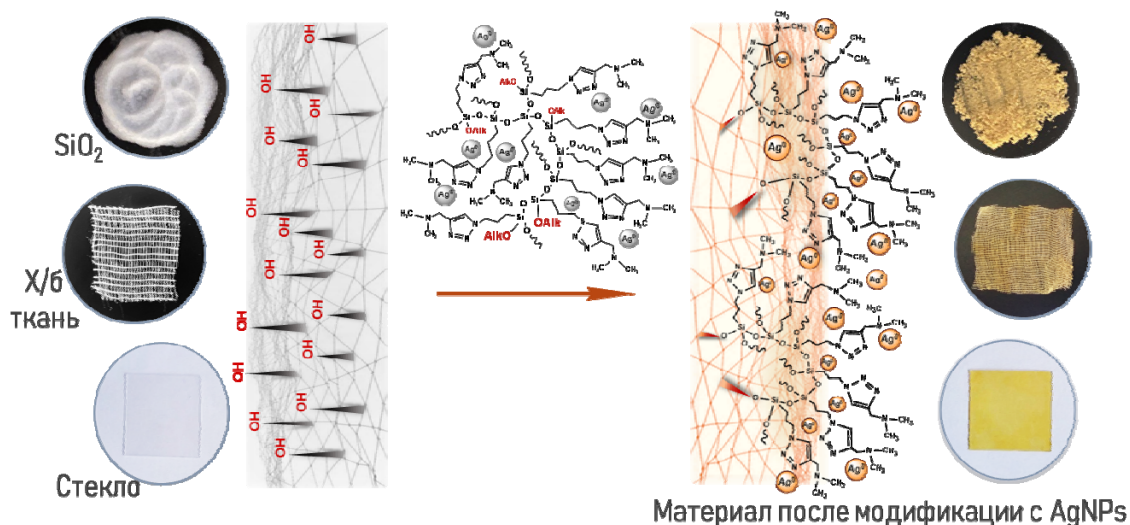


Рис. 1. Общая схема получения модифицированного материала

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-13-00437).

¹ Dmitry Migulin, Sergey Milenin, Georgy Cherkaev, Alexey Zezin, Elena Zezina, Aziz Muzafarov *Reactive and Functional Polymers*, 2020, **154**, 104648-1046563.

² Migulin D., Milenin S., Cherkaev G. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2018. **859**, 24-32.

³ Dmitry Migulin, Julia Rozanova, Vasily Migulin, Georgy Cherkaev, Ivan Meshkov, Alexey Zezin, Aziz Muzafarov *Soft Matter*, 2022, **18**(12), 2441-2451

Фазовое строение и применение полимерных материалов на основе полилактида и полибутиленадипинаттерефталата.

Л.Д. Селезнева^{1,2}, А.А. Попов^{1,2},*

¹ Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва

² Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва

*e-mail: seleznyova.ludmila@yandex.ru

В данной работе изучаются полимеры, которые заявлены производителями как биоразлагаемые: полилактид (ПЛА) и полибутиленадипинаттерефталат (ПБАТ). Однако известно, что ПЛА разлагается при повышенной температуре, равной 60 °C. Смеси этих полимеров предполагаются как биоразлагаемые и благодаря своим физико-механическим свойствам могут иметь широкий спектр применения: филаменты для 3D-печати, скаффолды костной ткани¹, гибкая и жесткая упаковка пищевых продуктов, укрывные и мульчирующие пленки для сельского хозяйства. Такие материалы могут частично заменить широко используемые полиэтилен, полиэтилентерефталат, которые разлагаются в почве 200-500 лет.

В работе исследованы физико-механические свойства полимерных пленок составов ПЛА, ПЛА/ПБАТ 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, ПБАТ. Образцы получены из гранул смешением в расплаве с последующим прессованием и закалкой в проточной воде ($T \approx 15^\circ\text{C}$).



Рис. 1. Образец ПЛА70/ПБАТ30

Добавление одного полимера к другому приводит к значительным изменениям структуры и свойств материала. Данные обнаружены и подтверждены методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что при добавлении 10-20 % мас. ПЛА к ПБАТ и ПБАТ к ПЛА образуется дисперсная система, в которой больший компонент образует дисперсионную среду – матрицу, а меньший – дисперсную фазу. При составе от 30 до 70 % мас. оба полимера образуют каждый свою отдельную продолженную фазу, что негативно сказывается на механических свойствах полимеров.

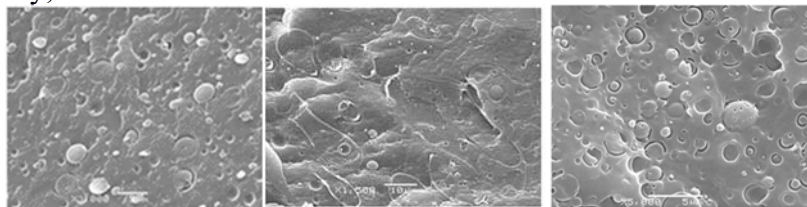


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ пленок составов ПЛА80/ПБАТ20, ПЛА50/ПБАТ50, ПЛА20/ПБАТ80

Таким образом, в работе изучено влияние состава на структуру и, как следствие, свойства бинарных композиций на основе полилактида и полибутиленадипинаттерефталата.

¹Kang Y., Chen P., Shi X., Zhang G., Wang Ch. *RSC Advances* 2018,**8**, 12933–12943.

Получение и исследование свойств ПЭГилированного по двойной связи этил-2-цианакрилата

В.Г. Харитонов¹, Д.В. Куприянова¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

*e-mail: viktoriya.kharitonova.1996@mail.ru

На сегодняшний день разработано огромное разнообразие носителей лекарственных средств. Среди них не последнюю роль играют полимерные носители, в том числе носители на основе поли-2-цианакрилатов, в том числе ПЭГилированных¹. Нами был разработан новый метод присоединения полиэтиленгликоля к этил-2-цианакрилату, на основе ранее проведенных экспериментов с жирными спиртами. Присоединение проводилось по двойной связи (рис. 1).

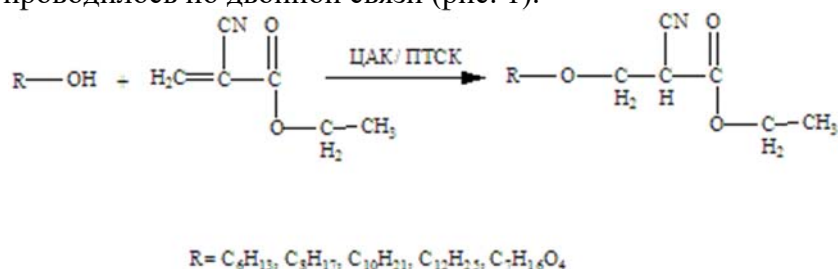


Рис.1. Общая схема получения продуктов присоединения к этил-2-цианакрилату по двойной связи

В связи с тем, что этил-2-цианакрилат очень легко вступает в реакцию полимеризацию – в присутствии даже следов воды, перед проведением синтеза проводилось полное обезвоживание реакционной среды. Также, для проведения данной реакции необходима кислая среда. Изначально предполагалось, что лучшим катализатором такого рода будет 2-цианакриловая кислота, в связи с рядом ее свойств, однако ее получение является достаточно затруднительным, в связи с чем был проведен подбор другого катализатора, в качестве которого в конечном итоге использовалась п-толуолсульфокислота.

Протекание реакции по заявленному механизму подтверждалось методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и MASS MALDI TOF спектроскопии.

Следующим этапом изучения свойств продукта является его олигомеризация (рис. 2).

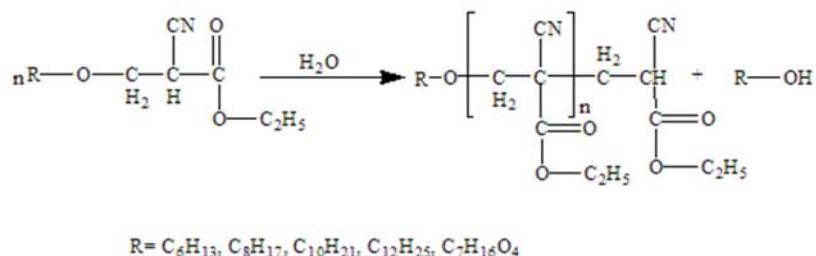


Рис. 2. Олигомеризация продукта присоединения по двойной связи этил-2-цианакрилата

Изучение наноносителей на основе олигомеризованного продукта предыдущих реакций является целью дальнейшей работы.

¹Li Y.P., Pei Y.Y., Zhou Z.H., Zhang X.Y., Gu Z.H., Ding J., Zhou J.J.. *J Control Release*. 2001, **71**,287–96.

Полимерные комплексы ФТД-сенситизаторов с наноалмазами для тераностики

Д.С. Черечукин^{1}, Н.П. Евлампиева¹, Ю.В. Кульвелис², В.Т. Лебедев²*

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет, Физический факультет

²Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

*e-mail: st054874@student.spbu.ru

Современная тераностика базируется на применении специальных наноразмерных «платформ», которые могут быть одновременно носителями функциональных соединений, а также средством диагностики и терапевтическим агентом. В данной работе исследованы физические свойства новых люминесцентных полимерных комплексов с детонационными наноалмазами (ДНА) и фотосенсибилизаторами (ФС), предназначенных для флуоресцентной диагностики и фотодинамической терапии (ФДТ). Биоинертные ДНА в последние годы привлекают внимание в качестве универсальных наноразмерных носителей различных биоактивных соединений. Цель работы состояла в изучении условий формирования тройных комплексов ФС, применяемых в ФДТ, с биосовместимыми полимерами и ДНА, определении их гидродинамических размеров и спектральных характеристик в изотонических растворах. Использовали фотосенсибилизаторы: дифталоцианин, хлорин еб и эндофуллеренол гадолиния $Gd@C_{82}(OH)_x$ – соединение, которое обладает свойствами не только ФС, но и является контрастным агентом для магнитно-резонансной томографии.

Для формирования комплексов ДНА с другими соединениями необходимо было стабилизировать их агрегаты в области разбавленных водных растворов, которые типичны для проведения спектральных измерений и для формирования комплексов с ФС. Лучшим вариантом для этой цели оказался биосовместимый водорастворимый поливинилпирролидон (ПВП). Гидродинамические и спектрально-люминесцентные исследования были проведены для комплексов ДНА-ПВП-хлорин еб и ДНА-ПВП- $Gd@C_{82}(OH)_x$ с различным соотношением компонентов¹.

В работе было показано: 1) комплексы ДНА с биосовместимым ПВП наноразмерны, стабильны во времени и могут применяться в качестве нетоксичных, биоинертных носителей ФС разного типа, поскольку вступают с ними в комплекс; 2) ДНА тушат люминесценцию ФС, и тем самым улучшают его функциональные свойства, т.к. способствуют передаче энергии возбуждения ФС в окружающую среду и повышают генерацию синглетного кислорода; 3) ДНА, как положительно, так и отрицательно заряженные, в агрегированном состоянии в водных средах обладают собственной люминесценцией с максимумом в красной области спектра, положение которого зависит от длины волны возбуждения; 4) исследованные тройные комплексы ПВП– ДНА – ФС при возбуждении ультрафиолетом обладают полосой люминесценции с максимумом в области 650-655нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 18-29-19008 «Металлоуглеродные наноструктурированные материалы для биомедицины»)

Kulvelis Yu., Lebedev V., Yevlampieva N., Cherechukin D., Yudina E. In *Green Photocatalytic Semiconductors*, Eds. S Garg and A. Chandra. Springer 2022, 281-306.

Особенности влияния исходного состава полимерных расслаивающихся смесей в микроразмерных порах на взаимную растворимость компонентов

А.В. Шишулин¹, В.Б. Федосеев², А.В. Шишулина³

¹Pleiades Publ. Ltd, Москва, Россия

²ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

³НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: chichouline_alex@live.ru

Интерес к уникальному комплексу свойств многокомпонентных жидких фаз малого объема (свободных капель или капель, локализованных в порах) обусловлен сочетанием широкого спектра их технологических приложений¹ в сочетании с рядом особенностей фазовых превращений в микро- и наноразмерных структурах², связанных с зависимостью равновесных фазовых составов, устойчивости фаз и температур фазовых переходов от морфологии межфазных границ и ряда других факторов. В докладе методами равновесной химической термодинамики продемонстрировано влияние размера поры и исходного состава расслаивающейся смеси на состав и устойчивость сосуществующих в гетерогенном состоянии фаз. В качестве модельной системы выступили смеси олигомерных фракций полибутадиена (PBD) и полистирола (PS) с различной долей PBD. Равновесный состав фаз определялся минимизацией функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела. Функция Гиббса системы PBD–PS получена в рамках модели Флоги-Хаггинса³. Показано, что если в структурах макроскопического размера вариация состава смеси приводит к изменению объемной доли фаз (описываемому правилом рычага), но не меняет взаимную растворимость компонентов, то в системах малого объема химический состав смеси определяет не только объемную долю фаз, но и их химический состав. Пример результатов моделирования приведен на рис. 1, где представлена зависимость растворимости PBD в PS от радиуса поры для смесей трех различных составов. Представлена термодинамическая интерпретация полученных результатов на основе трех конкурирующих механизмов понижения свободной энергии системы.

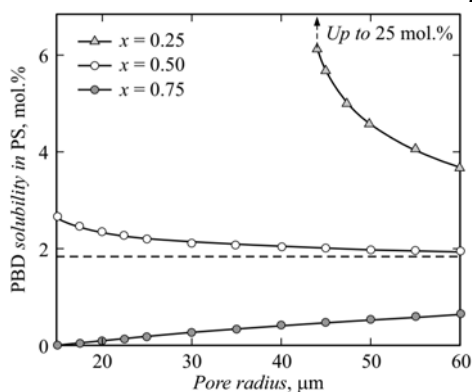


Рис. 1. Зависимость растворимости PBD в PS от радиуса поры и доли PBD (x) в смеси.
Штриховой линией показана растворимость PBD в макрофазе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН.

¹ Shishulin A.V., Fedoseev V.B. *J. eng. phys. thermophys.* 2020, **93**(4), 802-809.

² Шишулин А.В., Федосеев В.Б. *Журн. техн. физики.* 2020, **90**(3), 358-364.

³ Shishulin A.V., Shishulina A.V. *J. eng. phys. thermophys.* 2022, **95**(6), 1374-1382.

Синтез и свойства противоопухолевого препарата на основе наночастиц селена в растворе натрий-карбоксиметилцеллюлозы

А.А. Сарымсаков¹, Х.Э. Юнусов¹, Ф.М. Туракулов¹, Т.Л. Юркишович²,
С.О. Соломевич², Б.П. Михайлович³

¹Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, 700128, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кадыри 7 «б», e-mail: polymer@academy.uz

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем». Адрес. 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14., e-mail: sergeysolomevich@gmail.com.

³Учебно-научно-производственное Республиканское унитарное предприятие «Унитехпром БГУ», Адрес: 220045, Минск, ул. Курчатова 1, Республики Беларусь. e-mail: unitehprombgu@gmail.com

В последние годы возрастает интерес к микроэлементу селену, который входит в состав антиоксидантной системы защиты организма. В отличие от селенит ионов (SeO_3^{2-}) наночастицы селена (H_2Se) менее токсичны обладают повышенной биосовместимостью с организмом человека, предотвращает или приостанавливает развитие злокачественных опухолей. Полимерные формы препаратов на основе H_2Se , в отличие от известных противоопухолевых препаратов, способны оказывать пролонгированное действие. Наночастицы селена (H_2Se) могут быть получены путем восстановления раствора селенита натрия аскорбиновой кислотой и другими восстановителями в присутствии полисахаридов, таких как хитозан, глюкоманнан, целлюлоза, натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-KMЦ) ¹.

Целью данной работы является исследование формирования стабилизированных H_2Se в растворах Na-KMЦ , а также изучение их структуры, физико-химических и медико-биологических свойств.

В данной работе для синтеза H_2Se из ионов SeO_3^{2-} использовали водные растворы селенита натрия (Na_2SeO_3), а в качестве стабилизатора H_2Se Na-KMЦ со СП 1015 и СЗ 0,85. Восстановление ионов SeO_3^{2-} в структуре Na-KMЦ до H_2Se проводили в растворе аскорбиновой кислоты.

Проведены физико-химические и медико-биологические испытания полимерных форм H_2Se диаметром 32–93 нм, растворы которых стабильны при хранении в течении 30 дней.

По результатам ИК-спектроскопических исследований обнаружены новые ионно-координационные связи, в синтезированных металлокомплексах образующиеся между асимметричными и симметричными гидроксильными группами Na-KMЦ и H_2Se .

По результатам медико-биологических исследований установлено, что стабилизированные H_2Se в структуре Na-KMЦ обладают противоопухолевыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке международного проекта Узбекистан-Белоруссия при финансовой поддержке агентства инновационного развития при Министерстве высшего образования, науки и инноваций; MRB-2021-538 "Получение, химико-фармацевтические и медико-биологические свойства противоопухолевых препаратов на основе полимер-стабилизированных наноразмерных частиц селена" Срок проекта 01.12.2021 - 30.11.2023 г.

¹ Saini D., Fazil M., Ali M.M., Baboota S., Ameerduzzafar A., Ali J. *Drug Deliv.* 2015. 22(6), 823.

FORMATION OF METAL NANOPARTICLES ON THE SURFACE OF POLYMERIC SORBENT PVC&PEI

A.Inkhonova^a, D.Eshtursunov^a, S. Botirov^a, D.Bekchanov^a

*^aFaculty of Chemistry, National University of Uzbekistan, Tashkent 100174, Uzbekistan
ainxonova@gmail.com*

Polyvinyl chloride, commonly known as PVC, is a polymer known for its excellent chemical resistance and mechanical ability. The replacement of chlorine atoms in PVC with primary, secondary, and tertiary amino acids by introducing polyethyleneimine (PEI) serves as a transformative modification. The addition of PEI brings many improvements to the characteristics and properties of PVC, making it a versatile and invaluable material. This modification increases the surface reactivity of sorbents. Consequently, PVC&PEI sorbents exhibit improved adsorption capacity, catalytic properties, selectivity, and overall stability due to the formation of nanosized particles on their surfaces.

Nanoparticles can be synthesized using a range of techniques, including chemical reduction, sol-gel synthesis, electrochemical deposition, and physical vapor deposition¹. When metal nanoparticles interact with the polymer surface, they form weak physical bonds, such as Van der Waals forces or electrostatic interactions, commonly known as physical adsorption. By carefully manipulating the surface charge of both the sorbent and nanoparticles, electrostatic precipitation can be achieved. Additionally, the nanoparticles exhibit strong interactions with the functional groups present on the sorbent surface. These methods are widely employed not only to obtain compounds that form covalent bonds, thereby enhancing covalent bonding, but also to precisely control the arrangement and thickness of the nanoparticle coating using the sophisticated layer-by-layer assembly technique.

The formation of nano-sized particles on the surface of PVC&PEI-based sorbents presents a multitude of versatile approaches to enhance sorbent properties and address challenges across various fields such as environmental remediation, catalysis, sensing, biomedicine, and energy applications. By incorporating silicon dioxide and titanium oxide nanoparticles, porous nanocomposite PVC membranes exhibit an improved adsorption capacity against waterborne pollutants, effectively mitigating flow pollution.² A composite material based on PVC connected to zinc oxide nanoparticles by covalent bonds showed high activity against microbes.³

In our study, we focused on synthesizing PVC&PEI compositions by introducing polyethyleneimine to modify polyvinyl chloride. To enhance the functionality of these materials, we chemically bonded nano-sized metal particles of iron, copper, zinc, nickel, aluminum, and rhenium to the amino groups present in anionite. This unique approach resulted in the formation of metal nanocomplexes with remarkable properties. We also investigated the antibacterial properties (PVC&PEI+Cu), catalytic (PVC&PEI+Fe; PVC&PEI+Zn; PVC&PEI+Ni) and photocatalytic (PVC&PEI+Fe₃O₄) activities of the synthesized metal nanocomplexes.

¹ Iravani S, Korbekandi H, Mirmohammadi SV, Zolfaghari B. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Res Pharm Sci*. 2014 Nov-Dec;9(6):385-406. PMID: 26339255; PMCID: PMC4326978.

² Rajesh, Kumar. (2023). Metal Oxides-Based Nano/Microstructures for Photodegradation of Microplastics. *Advanced sustainable systems*, 7(6) doi: 10.1002/advs.202300033

³ Anna, Donadio., Luca, Roscini., Alessandro, Di, Michele., Valentina, Corazzini., Gianluigi, Cardinali., Valeria, Ambrogio. (2021). PVC grafted zinc oxide nanoparticles as an inhospitable surface to microbes.. *Materials Science and Engineering: C*, 128:112290-112290. doi: 10.1016/J.MSEC.2021.112290

Increasing the efficiency of perovskite solar cells using the heat assisted spin-coating processing (HASP) method

A.O. Oblakulov, N.R. Ashurov, U. Yakubova, R.Yu. Rahimov, V.Yu. Sokolov

Institute of Chemistry and Physics of Polymers, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

a_oblakulov@mail.ru

Solar cells based on organic-inorganic perovskites are the most promising converters of solar energy into electrical energy. Interest in perovskite absorbers of solar radiation is primarily associated with the manufacturability of the manufacturing process of converters (low cost) and the high efficiency of solar cells and modules based on them. In general, perovskite materials have the general formula ABC_3 , where A is a cation in the form of an organic compound (methylammonium, formamiddin) or an alkali metal (Cs^+ , K^+ , Rb^+), B is a divalent metal cation (Pb^{2+} , Sn^{2+} , etc.), C- halogen anions (I^- , Cl^- , Br^-) (fig. 1.). Among them, the most studied is $CH_3NH_3PbI_3$, the synthesis of which is easily carried out using two precursors, lead compounds (lead iodide and chloride) and methylammonium iodide or chloride, using various technological processes, such as spinning, one- and two-stage synthesis technique, interdiffusion method, deposition of precursor vapors, atomic layer-by-layer formation, printing, etc.

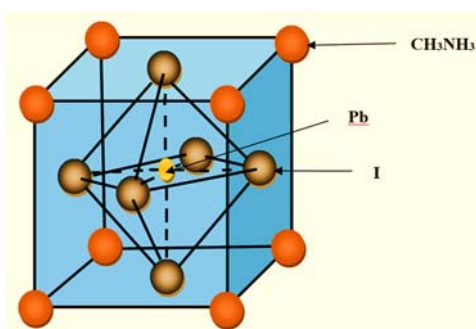


Fig. 1. Crystal structure of perovskite $CH_3NH_3PbI_3$.

HASP involves heating the substrate during the spin-coating process, which can help to improve the quality of the perovskite film and increase device efficiency. The technique involves controlling the temperature of the substrate during spin coating, which can help to improve the uniformity and crystallinity of the perovskite film. One of the key advantages of the HASP method is that it can improve the carrier mobility of the perovskite film, which can result in higher device efficiency. This is because the improved crystallinity and reduced defects in the perovskite film can lead to increased carrier mobility, which can improve the transport of charges within the device.

The results of the study indicate that increasing the substrate temperature during the heat-assisted spin-coating processing (HASP) method leads to a significant improvement in the power conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells. At a substrate temperature of 85 degrees, the PCE is relatively low at 7%, but as the substrate, temperature is increased to 105 degrees, the PCE increases to an impressive 12%.

The study highlights the importance of substrate temperature in the fabrication of perovskite solar cells using the HASP method. By increasing the substrate temperature, the researchers were able to enhance the crystal quality and morphology of the perovskite layer, resulting in a significant improvement in PCE. The findings suggest that the HASP method has the potential to be an effective and low-cost approach for producing high-performance perovskite solar cells. Overall, this study contributes to the ongoing efforts to develop more efficient and sustainable solar energy technologies.

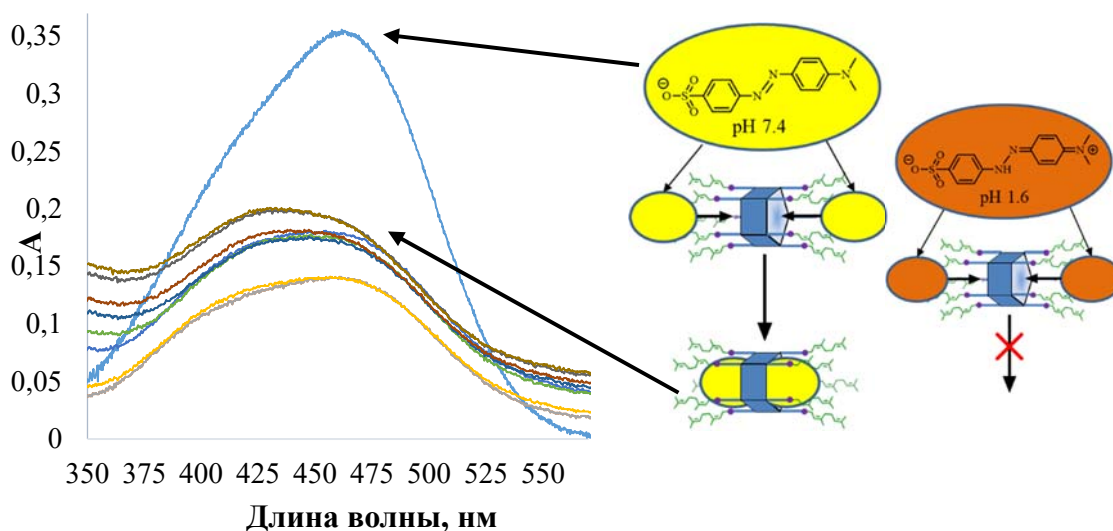
This work was carried out with the financial support of the World Bank project (REP-24112021-33).

рН-контролируемые системы доставки аза-красителей на основе пиллар[5]ареновых макроциклических амфифилов

Гамиров Р.Р.¹, Ахмедов А.А.¹, Шурпик Д.Н.¹, Стойков И.И.¹
¹ КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
 E-mail: gamirov_21@mail.ru

Флуоресцентные технологии являются мощным исследовательским инструментом для биохимических и клеточных исследований. Особую роль системы визуализации играют именно при лечении раковых заболеваний. Современные методы детектирования, в основе которых лежит магнитно-резонансная томография, а также рентгеновская компьютерная томография обнаруживают и определяют опухоль только, когда ее объем становится достаточно большим. Поэтому важной задачей является раннее обнаружение и прогнозирование раковых заболеваний. В связи с чем, интерес представляет создание опухолевых маркеров, обеспечивающих оптическую визуализацию опухолевых тканей для скрининга, раннего выявления и прогнозирования рака.

Макроциклы, имеющие положительно заряженные группы, стабилизируют непротонированную форму азо-красителей^{1,2}, что открывает возможность не только для использования их в системах визуализации, но и для рН контролируемого высвобождения доставляемого красителя “гостя”. Пиллар[n]арены представляют собой перспективный строительный блок для синтеза макроциклических амфифилов. Одним из подходов к созданию целевых соединений является функционализация платформы пиллар[5]арена природными нетоксичными липофильными фрагментами терпеноидов. Их введение позволит увеличить биосовместимость и биodeградируемость конечной структуры.



Структура полученных соединений охарактеризована комплексом физических методов. Методом ДРС и ПЭМ была оценена способность полученных соединений образовывать самоассоциаты путём самосборки в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-73-00187)

¹Mchedlov-Petrosyan N.O., Vilkova L.N., Vodolazkaya N.A., Yakubovskaya A.G., Rodik R.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I. *Sensors* 2006, **6**(8), 962-977.

²N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.A. Vodolazkaya, L.N. Vilkova, O.Y. Soboleva, L.V. Kutuzova, R.V. Rodik, S.I. Miroshnichenko, A.B. Drapaylo *J. Mol. Liq* 2009, **145**(3), 197-203.

Деполимеризация силиконовых соединений

П.В. Жемчугов^{1,2*}, Темников М.Н.^{1,2}, С.А. Миленин^{2,3}

¹Институт элементоорганических соединений РАН

²Тульский государственный педагогический университет

³Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: zhem4ugov@bk.ru

Провести полный химический цикл, где происходит превращение реагент > мономер > продукт > мономер - это важная и нетривиальная задача. В данной работе удалось достичь желаемого - замкнуть кремнийорганический цикл.

Возросшее значение материалов на основе силиконовых соединений и соответственно постоянно расширяющаяся их номенклатура приводит к значительному расходу ресурсов, например чистого песка (на восстановление кремния), а также к увеличению производства галогенсодержащих силановых мономеров с последующей возросшей нагрузкой на окружающую среду и энергетику.

Синтез алкоксисилановых мономеров позволит более эффективно расходовать ресурсы и создавать более экологически приемлемые производства, где в качестве источника кремния можно будет использовать - отработанные силиконовые материалы или природные минералы, такие как песок, каолин, перлит, а также различные золы с высоким содержанием кремния. А в качестве жидкого реагента и источника алкокси групп более удобные и безопасные спирты вместо галогенсодержащих соединений.

Нами получены алкоксисиланы с высокой конверсией сыпучего реагента взаимодействием спирта и SiO_2 (зола рисовой шелухи, зола с ТЭЦ, кварц, перлит, каолин) и органоалкоксисиланы, взаимодействием спирта и органосилесквиоксанов в одну стадию в вибрационном реакторе и в реакторе с неподвижным слоем.

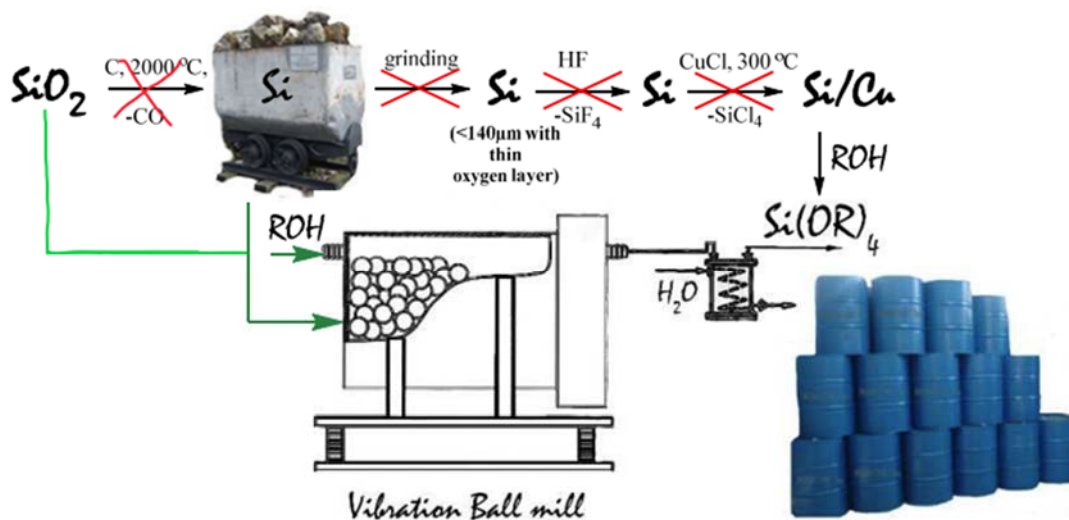


Рис. 1. Схема синтеза алкоксисиланов

Работа выполнена при поддержке Правительства Тульской области (постановление от 30.12.2021 № 899) в рамках Соглашение №11 от 07 сентября 2022 года¹

¹Putro W. S., Fukaya, K., Choi S. J., Horikoshi T., Sato K., Fukaya, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2020, **93** (8), 958–962.

²Temnikov M.N., Anisimov A.A., Zhemchugov P.V., Kholodkov D.N., Goloveshkin A.S., Naumkin A.V., Chistovalov S.M., Katsoulis D., Muzafarov A.M, *Green Chem.*, 2018, **20** (9), 1962-1969.

Полимерные щетки, образованные мультиблок-сополимерами с адсорбционно-активными звеньями

А.С. Иванова, А.А. Полоцкий

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

*e-mail: sasinaas@yandex.ru

Плотно привитые монослои полимерных цепей, или полимерные щетки, являются объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований уже более 40 лет. В последние годы интерес к этим системам вызван тем, что полимерные щетки служат основой для создания «умных» поверхностей, способных обратимо реагировать на изменение внешних условий, таких как температура, качество растворителя, ионная сила раствора, электромагнитное поле и пр. Одним из свойств, которое удобно использовать для управления структурой щетки, является сродство полимера к поверхности, то есть способность полимерных цепей адсорбироваться на поверхности прививки.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию плоских полимерных щеток, образованных цепями мультиблок-сополимеров с адсорбционно-активными звеньями. Относительно невысокое содержание адсорбирующихся звеньев в каждой из цепей обеспечивает высокую адсорбционную емкость поверхности прививки щетки. В то же время для управления структурой щетки требуются не очень высокие энергии адсорбции, поскольку на каждую цепь приходится не одно, а несколько адсорбционно-активных звеньев. Система исследовалась с помощью численного метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира. Щетка погружена в растворитель, являющимся атермическим для звеньев обоих сортов. Длина полимерных цепей фиксирована, основными варьируемыми параметрами являлись плотность прививки цепей на поверхность и энергия притяжения адсорбционно-активных звеньев к поверхности прививки.

Рассчитаны конформационные характеристики щёток – профили плотности полимера, профили распределения адсорбционно-активных групп, распределения длин адсорбированных участков, петель и хвостов. Показано, что с увеличением энергии притяжения адсорбционно-активных звеньев к поверхности в щетке происходят конформационные перестройки с образованием нескольких популяций цепей, различающихся числом адсорбированных адсорбционно-активных групп. Это даёт возможность обратимо управлять внутренней структурой полимерных щеток с помощью изменения внешних условий (температуры, качества растворителя).

Высокопрочные полиуретановые композиты на основе возобновляемого сырья

Д.С.Коновалов, В.В.Зуев*

Университет ИТМО

*e-mail: dimannorm610@yandex.ru

Стремление к получению экологически чистых полимеров, является причиной разработки новых материалов на базе возобновляемых ресурсов. Полиуретаны являются одними из наиболее часто используемых промышленных полимеров, их применяют как в медицине, так и для создания деталей маломощных машин и защитных покрытий различных изделий. Касторовое масло, полученное из клещевины, является одним из наиболее используемых, дешевых полиолов. Однако, механические и защитные характеристики получаемых полиуретанов на его основе далеки от совершенства. Одним из способов улучшения характеристик является химическая модификация самого масла с целью повышения его реакционной способности. Другой же способ – применение наполнителей, которые, в соответствии со своими физическими характеристиками, могут значительно улучшить физико-механические свойства полиуретанового материала, включая прочность, жесткость, теплостойкость, устойчивость к химическим агентам и снижение водопоглощения.

В качестве наполнителей нами были выбраны кремнеземы, образующиеся из скелетов диатомовых водорослей и являющиеся объемно-пористым наполнителем с трехмерной структурой. В результате было показано, что предельная концентрация наполнителя в композитном полиуретане находится в диапазоне от 20 до 28 масс.%. При дальнейшем увеличении содержания скелетов диатомовых водорослей приводит к снижению физико-механических показателей. Установлено, что при концентрации 20 масс.% наполнителя в полиуретановой матрице прочность композиционного материала на разрыв выросла на 812,5%, а относительное удлинение возросло на 158% от начальных значений ненаполненного полиуретана. При дальнейших концентрациях, показатели стремительно падали:

Концентрация	Прочность	Отн.удлинение
30%	> на 15,41%	> на 23,60%
40%	> на 45,65%	> на 65,91%

Таким образом, применение кремнезёмов природного происхождения как наполнителей имеет высокий потенциал к применению в полиуретановых материалах. Делая вывод по полученным показаниям можно выделить, что диатомит имеет хорошую смачиваемость, а также его способность к сорбированию жидкостей положительно влияет на формирование полиуретановой матрицы. Имея трехмерную объемно-пористую структуру, он хорошо встраивается в матрицу. Образующиеся связи в материале значительно улучшают показатели (увеличение прочности в 8 раз и относительного удлинения в 1,58 раз) в сравнении от изначальных параметров без применения наполнителя.

Novel water-soluble complexes of fullerene-60 with 2,3,5-tribromothiophene and poly-n-vinylpyrrolidone, as promising materials for bio-medical applications

L.B. KostaBelobrzeczkaja^{1*}, *L.I. Lisovskaja*², *V.T. Lebedev*²

¹Institute of Macromolecule Compounds RAN & la rivista: «La Chimica e l'Industria»

²Petersburg Nuclear Physics Institute by B.P. Konstantinov & SRI KI

*e-mail: larbelkosta@yandex.ru

In 1985, H. Kroto of the University of Sussex, working with J. R. Heath, S. J. O'Brien, R. Curl and R. Smalley from Rice University, discovered fullerene in the sooty residue created by vaporizing carbon in a helium atmosphere. Later H. K. Kroto, R. Curl and R. Smalley were awarded the Nobel Prize in Chemistry in 1996 for their roles in the discovery of this class of allotrope modifications of carbon as fullerenes¹. Much more, for example, the method of obtaining of fullerene-60 is described in the Russian Patent work². The different derivatives of thiophene based molecules and polymers were accurately investigated and applied in devices in according to ref.³⁻⁶. In the present days the exploration of fullerene's biological and medical applications denotes their most important prerogative of research in the field of nanoscience⁷.

For the first time the original water soluble 3-assembled complexes of fullerene-60 with 2,3,5-tribromothiophenes (2,3,5-TBrTh) and poly-N-vinylpyrrolidone (PNVP) were synthesized by PNPI researchers and were intensively studied. The new complexes of fullerene-60 and 2,3,5-TBrTh, obviously, were stabilized by PNVP; that serves as an effective photosensitizer for photodynamic therapy⁸.

The present results will be discussed in the context of further in-depth study of new fullerenes-60 with 2,3,5-TBrTh and PNVP as promising materials for their biological and medical applications.

¹Kroto Harold W., *Nobel lecture* «Symmetry, space, stars and C60», December 7, Stockholm, Kingdom of Sweden, 1996.

²Грушко Ю.С., Седов В.П., Колесник С.Г., *Патентообладатель: «Учреждение РАН ПИЯФ им. Б. П. Константинова»*, 20.07.12, № 2456233 С2.

³S.V. Meille, V. Romita and T. Caronna, Andrew J. Lovinger, M. Catellani and L. Belobrzeczkaja, *Macromolecules*, 1997, **(30)**, 7898-7905.

⁴Belobrzeczkaja L.N., Artini C., Costa G.A., Fiorini R., Piaggio P., Grushko Yu., Schigolev N.D. and Samsonov, *8th Biennial International Workshop book of abstracts, IWFAC'2007*, S. Petersburg, Russia, July 2-6, 2007, P263.

⁵De Rossi, Domenici C., Belobrzeczkaja-Costa L., Biver T., Moriconi A., Di Francesco F., Pioggia, *ICSM2004 book of abstracts*, University of Wollongong, 28 June - 2 July 2004, Australia, DEIP13P.

⁶Giroto E. M., Casalbore-Miceli G., Camaioni N., De Paoli M. A., Fichera A. M., Belobrzeczkaja L. and Gallazzi M. C., *J. of Mater. Chem.*, 2011 **(11)**, 1072-1076.

⁷Коста Л. Н., Del Borghi A., *Сборник трудов: «Нанопизика и наноматериалы»*, Санкт-Петербургский Горный Университет, 28-29 ноября 2018, 101-104.

⁸Lebedev V., Torok Gy., Cser L., Len A., Orlova D., Zgonnik V., Melenevskaya E., Vinogradova L., Treimer W., *J. Appl., Cryst.*, 2003 **(36)**, 646-648.

Влияние длины углеводородного спейсера между кремнием и серой на реакционную способность серосодержащих силанов в реакции гидросилилирования

И.Н. Крижановский^{1,2}, И.В. Франк^{1,3}, Х.Р. Агаджанов^{1,5}, Н.В. Швыдкий¹, А.А. Анисимов^{1,2}, М.Н. Тем-ников^{1,2}, И.В. Ананьев^{1,5}, А.М. Музафаров^{1,6}*

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

² Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

³ Московский физико-технический институт

⁴ Институт неорганической химии им. Н.С. Курнакова

⁵ Национальный исследовательский университет высшая школа экономики

⁶ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: ilya.krizhanovskiy@mail.ru

Одним из основных путей модификации кремнийорганических соединений является каталитическое гидросилилирование замещённых олефинов¹. Также в последние десятилетия в кремнийорганической химии всё чаще применяется клик-реакция радикального гидротиилирования². Ранее мы показали, что в условиях проведения данной реакции на гидрид-содержащих субстратах Si-H-группа не затрагивается³, а на следующем этапе нашего исследования мы провели последовательное гидротиилирование и гидросилилирование на широком ряде субстратов. В ходе отработки метода мы выяснили, что винилдиметилсилан, протиилированный децил- или фенилтиолом – не вступает в реакцию гидросилилирования. При этом, если изменить длину углеводородного спейсера между серой и кремнием – реакция протекает, хотя и с разной скоростью⁴.

Известно, что сера в составе различных сульфидов способна координироваться с платиной, образуя донорно-акцепторную связь⁵. Исходя из этого факта и координации кремния на платину в реакции гидросилилирования (согласно механизму Чака-Харрода) было выдвинуто предположение: силаны с таким строением хелатируют платину с двух сторон с образованием бицикла. Длина спейсера между S и Si сильно влияет на устойчивость бициклов (Рис. 1.).

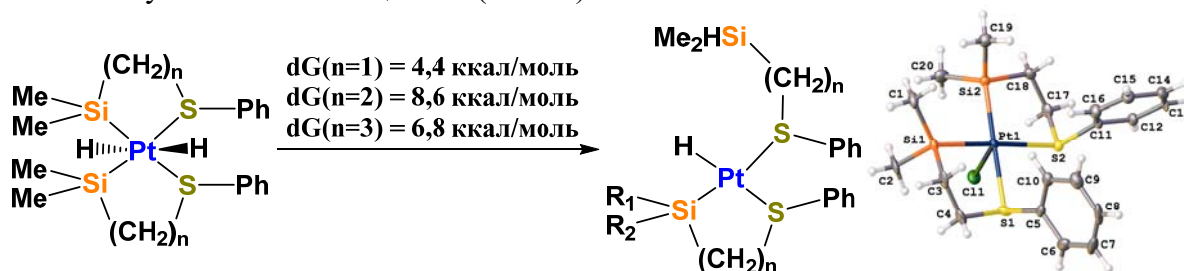


Рис. 1. Теоретически рассчитанные энергии Гиббса распада соответствующих бициклов и структура бицикла, выделенного из реакционной смеси при $n=2$.

Предположение было доказано рядом экспериментов и квантово-химических расчётов. Таким образом, в данной работе мы демонстрируем ранее неизвестный эффект хелатирования платины силанами, содержащими серу в γ -положении от кремния.

Работа поддержана Грантом Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТГПУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030» № 073-03-2023-030/2.

¹ B. Marciniak, Hydrosilylation, Springer, Dordrecht, 2009, 408 P.

² I. Krizhanovskiy et al. Polymers (Basel). 2022, Vol. 14, № 15, P. 3079.

³ A. Anisimov et al. New Journal of Chemistry. 2021, Vol. 45, № 13, P. 5764–5769.

⁴ I. Krizhanovskiy et al. React. Chem. Eng. 2023. В печати.

⁵ N. Skvortsov et al. Russ. J. Gen. Chem. 2018, Vol. 88, № 1, P. 25–35.

Получение этилового эфира 2-циано-3(п-бром)фенилакриловой кислоты и его производных

Д.В. Куприянова, В.Г. Харитонова

Институт элементоорганических соединений РАН

*e-mail: darya.kupriyanova677@gmail.com

Широко известно, что производные 2-цианакриловой кислоты обладают уникальными свойствами в качестве наноносителей¹. Также, подобными свойствами обладают олигофенилены дендримерного типа². В связи с этим, было интересно найти путь к объединению двух типов соединений, совмещающие уникальные свойства функциональных групп цианакрилатов со свойствами дендримеров.

В качестве главного соединения, был избран этиловый эфир 2-циано-3(п-бром)фенилакриловой кислоты. Его получают по реакции Кнёвенагеля, которая является одной из самых эффективных и распространенных для синтеза цианакрилатных мономеров (рисунок 1). В качестве катализатора использовался 3-(1-пиперазин)пропил-функционализированный силикагель. Реакция протекает в течение 12 часов, для очистки продукт следует перекристаллизовать из этанола. Выход составляет около 95-97%.

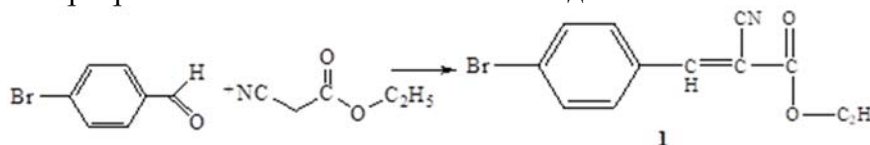


Рис. 1. Получение этилового эфира 2-циано-3(п-бром)фенилакриловой кислоты (1) методом Кнёвенагеля

Следующим шагом вводили в 1,3,5-трис (4'-этинилбифенилил)бензол группу цианакрилата. Для этого взаимодействовали звездообразное соединение с соединением (1) и получали разветвленный циклотример. После этого необходимо провести очистку конечного продукта на колонке с силикагелем для того, чтобы избавиться от побочных продуктов и избытка исходных соединений. Схема данной реакции представлена ниже, на рисунке.

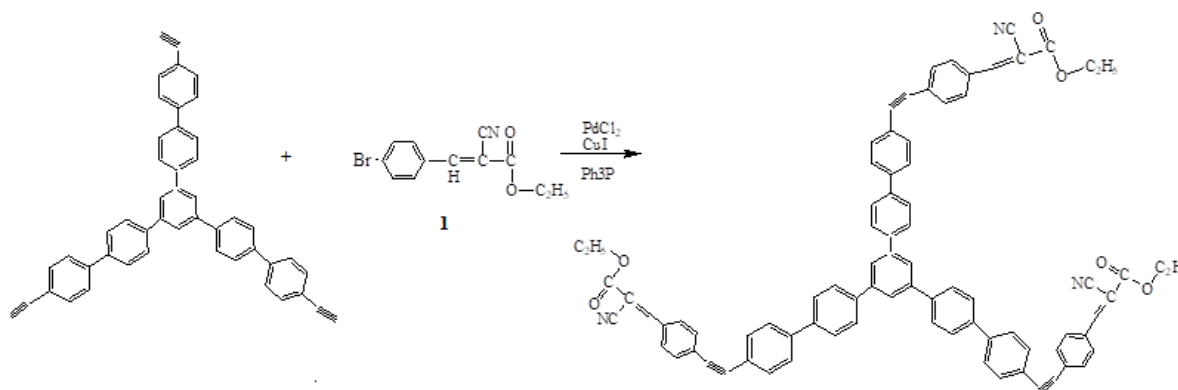


Рис. 1. Присоединение этилового эфира 2-циано-3(п-бром)фенилакриловой кислоты к 1,3,5-трис (4'-этинилбифенилил)бензолу

Таким образом, был представлен способ синтеза мономеров для получения олигомеров фениленового дендримерного типа с цианакрилатной группой в своем составе.

¹ Krauel K., Pitaksuteepong T., Davies N.M., Rades T. *American Journal of Drug Delivery*. 2004, **2**, 251-259

² Menjoge A.R., Kannan R.M., Tomalia D.A. *Drug Discov Today*. 2010, **15**(5-6), 171-85.

Мезомасштабное моделирование нанокompозита на основе симметричного диблок-сополимера и плоской наночастицы

М.Д. Малышев, П.В. Комаров*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*e-mail: md_malyshev@mail.ru

Полимерные нанокompозиты в сравнении с традиционными материалами обладают возможностью тонкого регулирования их температурных, барьерных, механических и других свойств. Значения этих характеристик напрямую зависят от особенностей пространственного распределения наполнителя в полимерной матрице. Поэтому при разработке новых композитных материалов с уникальными свойствами актуальной задачей является контроль за распределением наполнителя в объеме полимера.

В докладе обсуждается мезомасштабная модель нанокompозита, состоящего из симметричного АВ диблок-сополимера и плоской наночастицы (НЧ), реализованная в рамках диссипативной динамики частиц. Латеральный размер НЧ превышает период ламеллярных доменов, образующихся в результате микрофазного разделения блоков сополимера. Модель предсказывает, что НЧ имеет две устойчивые ориентации. Это объясняется плоской морфологией НЧ и соотношением размера наполнителя и периода матричных доменов. В случае хорошей или плохой совместимости НЧ с блоками сополимера плоскость НЧ ориентируется перпендикулярно доменам матрицы (рис. 1а). В случае селективного взаимодействия с сополимером НЧ ориентируются параллельно плоскости доменов матрицы (рис. 1б). Появление эффекта ориентационного упорядочения объясняется балансом соотношения числа зародышей доменов формируемых А и В блоками на поверхности НЧ на ранних стадиях микрофазного разделения блоков сополимера. Также установлено, что введение НЧ снижает порог микрофазного разделения блоков сополимера. Мы надеемся, что описанный эффект будет полезен для разработки умных композитных материалов с переключаемыми свойствами.

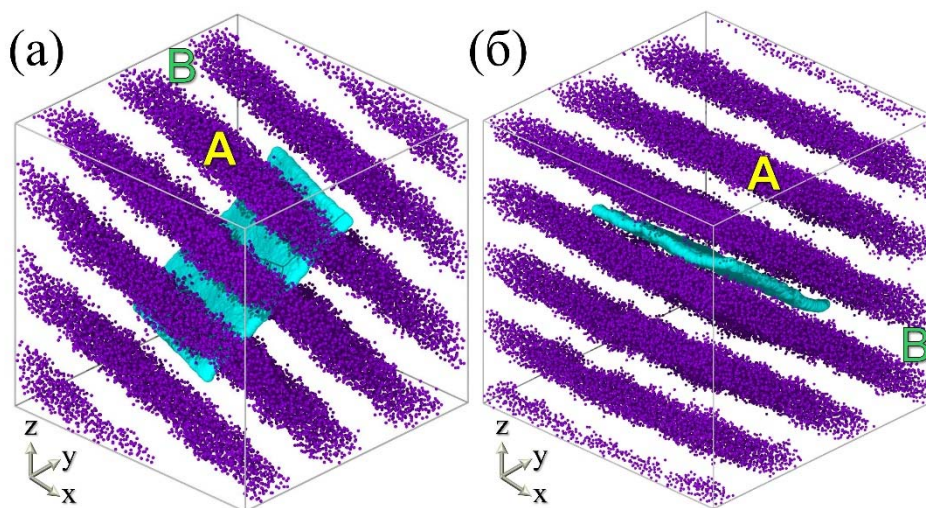


Рис. 1. Примеры ориентации наночастиц: (а) перпендикулярно и (б) параллельно плоскости доменов полимерной матрицы.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М. В. Ломоносова.

Оптимизация методики синтеза наночастиц селена, стабилизированных алкилдиметиламинооксидом

А.А. Блинова¹, З.А. Рехман^{1*}, А.В. Блинов², Е.Д. Назаретова¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет, Физико-технический факультет

*e-mail: zafrehman1027@gmail.com

Наночастицы селена обладают рядом полезных свойств: повышенная биодоступность, низкая токсичность и антиоксидантная активность [1]. В связи с этим обосновано повышенное внимание исследователей к селену в наноразмерной форме. В связи с развитой межфазной поверхностью наночастиц, получаемых химическим методом, синтез проводят в присутствии стабилизаторов [2]. Наноселен находит применение в медицинской диагностике, пищевой промышленности, доставке лекарственных средств, парфюмерно-косметической промышленности, а также сельском хозяйстве и ветеринарии [3,4].

В данном исследовании проведен процесс оптимизации синтеза наночастиц селена, стабилизированных алкилдиметиламинооксидом (Твалам 24).

Синтез наночастиц селена осуществляли методом химического восстановления в водной среде. Для этого растворяли навеску прекурсора (селенистая кислота) и стабилизатора (Твалам 24) в дистиллированной воде. Отдельно растворяли восстановитель (аскорбиновая кислота) и добавляли к первому раствору. Синтез проводили при постоянной температуре и перемешивании.

Для определения оптимальных параметров синтеза формировали матрицу планирования методом греко-латинских квадратов и проводили многофакторный эксперимент. В качестве входных параметров использовали концентрации стабилизатора, восстановителя и прекурсора, а выходными параметрами являлись средний гидродинамический радиус и ζ -потенциал. Исследование размера частиц проводили методом фотонно-корреляционной спектроскопии на приборе *Photocor-Complex* (ООО «АнтеК-97», Российская Федерация), а электрокинетический потенциал – методом акустической и электроакустической спектроскопии на установке *DT-1202* (*Dispersion Technology Inc.*, США).

Анализ полученных результатов показал, что наименьшим средним гидродинамическим радиусом и наибольшим электрокинетическим потенциалом обладают образцы, полученные при следующих входных параметрах: концентрация прекурсора 0,35 моль/л, концентрация восстановителя – 0,1 моль/л и концентрация стабилизатора – 0,034 моль/л. Так, оптимальным образцом выбран золь наночастиц селена, стабилизированных алкилдиметиламинооксидом (Твалам 24), обладающий радиусом 14 нм и ζ -потенциалом 23,05 мВ.

Далее планируется исследование агрегативной устойчивости с помощью влияния активной кислотности среды и ионной силы раствора.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-16-00120, <https://rscf.ru/project/23-16-00120/>.

¹ Rathore S.S. *Biological Trace Element Research*. 2023, **201**(8), 4079-4092.

² Blinov A.V. *Micromachines*. 2023, **14** (2), 433.

³ Davarani Asl F. *Journal of Nanoparticle Research*. 2022, **24** (10), 210.

⁴ Chen N. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2022, 1-12.

Разработка ап-конверсионных систем на основе 9,10-дифенил-антрацена и силоксановых матриц

А.Г. Хчоян^{1,2}, А.С. Белова², Ю.Н. Кононевич², Д.С. Ионов³,
А.М. Музафаров^{2, 4}*

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

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

³Центр фотохимии ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

⁴Институт синтетических полимерных материалов РАН

*e-mail: khchoyan.arevik@mail.ru

Процесс ап-конверсионной люминесценции представляет собой последовательное поглощение двух или более фотонов, которое приводит к излучению света с более короткой длиной волны, чем длина волны возбуждения. Системы, обладающие данным свойством, имеют широкий диапазон применений в различных областях науки и материаловедения. В настоящее время одним из процессов, разработанных для генерации ап-конверсионной люминесценции, является ап-конверсия на основе триплет-триплетной аннигиляции (ТТА).

Одними из соединений, способных к ТТА, являются производные 9,10-дифенилантрацена (DPA). Для успешного процесса ТТА требуется близкое расположение двух или более фрагментов DPA, что можно достичь путем прививки нескольких флуорофоров на силоксановые матрицы линейного, циклического и полимерного строения.

В данной работе были получены димер DPA (**1**), а также полимеры с различным распределением DPA по цепи (**2**, **3**), которые в дальнейшем могут быть использованы в системах с ап-конверсионной флуоресценцией с порфириновым комплексом платины PtOEP (**4**) (рис.1, слева). Показано, что полученный димер **1** составляет с PtOEP **4** ап-конверсионную систему (рис.1, справа).

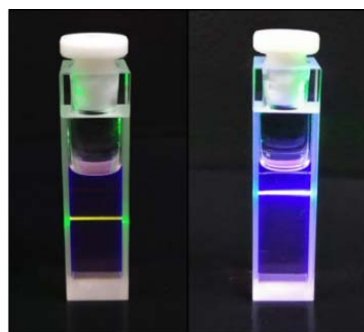
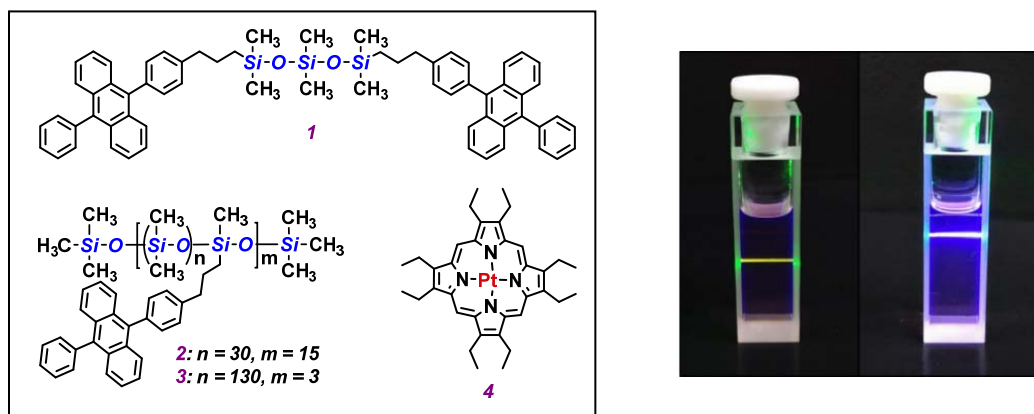


Рис. 1. Соединения на основе силоксановых матриц и DPA **1-3**, PtOEP **4** (слева). Фотографии растворов соединения **1** и комплекса PtOEP **4** в CHCl_3 , облученных лазером 532 нм, до и после продувки аргоном (справа).

Строение полученных соединений подтверждено данными ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI). Для полученных соединений также были изучены фотофизические свойства в циклогексане, толуоле, хлороформе и этаноле.

Tailoring Iron Oxide Nanoparticles via Sol-Gel Synthesis

D.Eshtursunov^{1}, A.Inkhonova¹, Yu.Fayzullayev¹, X.Usmonova¹, D.Bekchanov¹*

¹National University of Uzbekistan, Department of Polymer Chemistry

*e-mail: eshtursunovd@gmail.com

Introduction. Superparamagnetic magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles have garnered significant attention because of their promising applications in biomedicine, magnetic data storage, catalysis, and environmental remediation. The sol-gel method has emerged as a preferred technique for synthesising these particles because it allows for precise control over particle size, shape, crystallinity, and magnetic properties by adjusting the chemistry and processing conditions. This literature review covers recent advances in the sol-gel-based synthesis of iron oxide nanoparticles.

Synthesis Techniques. The process of creating iron oxide nanoparticles through sol-gel formation involves the hydrolysis and condensation of molecular precursors, such as metal alkoxides or metal chlorides, in solution to form colloidal particles¹. Common precursors used include iron (III) alkoxides, such as ethoxide, propoxide, and butoxide, because of their reactivity towards hydrolysis and condensation². The morphology and magnetic properties of the nanoparticles can be influenced by the chain length of the alkoxide precursor. Iron (III) chloride is also used, but requires a base, such as ammonia or NaOH, to induce precipitation. Additives such as PVP can stabilise the growing particles and prevent agglomeration.

Alternative routes use chelating agents such as citrate or EDTA to control hydrolysis reactions³. Microemulsion and reverse micelle techniques employ nanosized micellar reactors to confine nanoparticle precipitation and produce narrow size distributions⁴. Seeded growth methods are also effective in controlling particle morphology and magnetic properties⁵.

Optimization of the Parameters. Several studies have focussed on adjusting sol-gel parameters, including pH, temperature, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio, ageing time, drying, and calcination, to control the magnetic properties⁶. Acidic conditions hinder hydrolysis, resulting in smaller and more uniform particles, whereas basic media accelerate hydrolysis, leading to larger particles. Synthesizing at elevated temperatures (approximately 80°C) results in faster nucleation and narrower size distributions. The $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio allows for controlling the stoichiometry and phase between magnetite and maghemite.

Conclusion. A systematic investigation is necessary to develop standardised and robust protocols for the synthesis of iron-oxide nanoparticles with specific functionalities by controlling the reaction kinetics, precursors, and processing conditions. The sol-gel method allows for the tuning of particle size, shape, polydispersity, crystallinity, and magnetic properties.

¹ Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. and Muller, R.N., 2008. *Chemical reviews*, **108**(6), pp.2064-2110.

² Roy, G., Gordon, J., Feng, Chen., Nicholas, J., Diceglie., Amos, Kenigsberg., Xinye, Liu., Daniel, J., Teff., John, K., Thornton. (1997). *MRS Proceedings*, doi:10.1557/PROC-495-63

³ Dmytro, Dedovets., Dmytro, Dedovets., Qingyuan, Li., Loïc, Leclercq., Véronique, Nardello-Rataj., Jacques, Leng., Shuangliang, Zhao., Marc, Pera-Titus., Marc, Pera-Titus. (2021). *Angewandte Chemie*, doi:10.1002/ANIE.202107537

⁴ Santra, S., Tapeç, R., Theodoropoulou, N., Dobson, J., Hebard, A. and Tan, W., 2001. *Langmuir*, **17**(10), pp.2900-2906.

⁵ Pratikshya, Sharma., Noah, Holliger., Peter, H., Pfromm., Peter, H., Pfromm., Bin, Liu., Viktor, Chikan. (2020). *ACS Omega* 2020, **5**, **31**, 19853–19860, doi:10.1021/ACSOMEGA.0C02793

⁶ Gupta, A.K. and Gupta, M., 2005. *Biomaterials*, **26**(18), pp.3995-4021.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛЕНОК НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЛЮЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИЙ КАТИОНЫ СЕРЕБРА

Ж.З. Жалилов, Х.Э. Юнусов, А.А. Сарымсаков

Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан,
700128, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кадыри, 76
e-mail: polymer@academy.uz, javlonj2204@mail.ru

Полимерсодержащие металлокомплексы, обладающие антибактериальными свойствами, широко используются в производстве пищевой упаковки и стерильных медицинских изделий, а также в качестве медицинских покрытий для лечения ожогов [1]. Полимерметаллокомплексы с ионами Ag^+ , Cu^+ и Zn^+ , синтезированные в полимерных матрицах, проявляют биологически активные свойства в отношении патогенных бактерий и грибов [2].

Целью данной работы является синтез полимерметаллокомплексов Na-КМЦ и катионов серебра и проведение ИК-спектроскопического анализа имлант-пленок, полученных на их основе.

Для формирования пленок были выбраны 2-4% водные растворы очищенных образцов Na-КМЦ со степенью замещения (CЗ)=0,80-0,85 и степенью полимеризации (СП)=950-1050. Для удаления из растворов Na-КМЦ гелевой фракции использовали лабораторную центрифугу со скоростью вращения 6000 об/мин. Высвобожденные от гелевой фракции растворы Na-КМЦ при перемешивании были добавлены расчетные количества 0,1-0,001 М водные растворы нитрата серебра (AgNO_3) до получения однородного гидрогеля $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$.

На лабораторной пилотной установке методом литья на поверхности стеклянной пластины были отлиты полимерметаллокомплексные гидрогели Na-КМЦ, содержащие катионы серебра и подвержены сушке при температуре 40-50°C в течение 2 часов для образования пленок.

Проведены ИК-спектроскопические исследования полученных полимерметаллокомплексных гидрогелей $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$, Na-КМЦ и пленок, полученных на их основе.

Спектры полученных пленок находились в диапазоне длин волн 400–4000 см^{-1} ; состав $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ и структуру молекул в пленке определяли путем воздействия на электронный поток инфракрасных лучей.

Максимум полосы поглощения карбоксиметил аниона в очищенных макромолекулах Na-КМЦ наблюдается в области 1620.92 см^{-1} . При замещении катионов натрия (Na^+) на катионы серебра (Ag^+) в макромолекуле КМЦ интенсивность полосы поглощения увеличилась до 1599.96 см^{-1} .

В спектре появляется новый пик с длиной волны 1383.88 см^{-1} , что характерно для пленок $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$. ИК-Фурье спектроскопическими исследованиями показана возможность синтеза полимерметаллокомплекса $\text{Ag}^+\text{КМЦ}^-$ в результате взаимодействия Na-КМЦ с солями AgNO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке международного проекта Узбекистан-Белоруссия № MRB-2021-548 “Создание модифицированных органическими и полимер-неорганическими покрытиями волокнистых материалов различного функционального назначения” (01.12.2021г.-30.11.2023 г.)

¹ Klabunde K.J., *Nanoscale Materials in Chemistr*, 2009. 22. 817

² Avery S.V., Howlett, N.G., Radice S., *Appl. En Viron. Microbiol.* 1996, 62, Pp.3960-3966.

ИК-спектроскопическое исследование мономерного и полимерного состава N-фталимидометилметакрилата

Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич

Ассистент Бухарского государственного университета,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: b.sh.ganiyev@buxdu.uz

Фталими́ды являются азотсодержащие гетероциклические соединения, которые являются важными компонентами многих природных и синтетических продукты с более широким диапазоном свойств.

В данной статье сообщается ИК-спектроскопическое исследование полимера полученного полимеризации N-фталимидо-метилметакрилата путем свободно радикальной полимеризации, инициированной перекисью бензоила, при 85°C в течение 24 часов. Кроме того, были исследованы оптические свойства полимера но охарактеризовать эти данные будет следующей нашей сообщений.

ИК-спектроскопические наиболее характерные полосы для мономера N-фталимидометилметакрилата: 1784 cm^{-1} (C=O асимметричное растяжение во фталимидной группе), 1713 cm^{-1} (C=O симметричное растяжение во фталимиде и сложном эфире), 1633 cm^{-1} (C=C растяжение в виниловой группе), 1613 cm^{-1} (C=C растяжение в ароматическом кольце), 1160 cm^{-1} (асимметричное растяжение C–O) (рис.1).

ИК-спектроскопические наиболее характерные полосы для полимера N-фталимидометилметакрилата: 3101-2969 cm^{-1} (ароматическое и алифатическое растяжение C–H), 1785 cm^{-1} (C=O асимметричное растяжение во фталимидной группе), 1729 cm^{-1} (C=O симметричное растяжение во фталимиде и сложном эфире), 1615 cm^{-1} (C=C растяжение в ароматическом кольце). 1121 cm^{-1} (растяжение C–O).

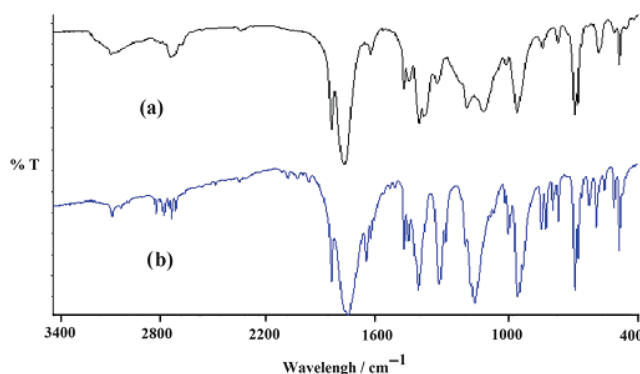


Рис.1. ИК-спектры поли (N-фталимидо-метилметакрилата) (а) и N-фталимидо-метилметакрилата (б).

Литература

Гуламова М. Б., Ганиев Б. Ш. Гомофазная сополимеризация n-фталимидометилметакрилата с бутилакрилатом //Молодой ученый. – 2014. – №. 21. – С. 136-138.

Синтез наночастиц оксида меди золь-гель методом

А.В. Евдокимова

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

*e-mail: anastasia.eudokimova@mail.ru

Технологи, занимающиеся наноматериалами, становятся новыми областями наук, которые занимаются материалами размером 1-100 нм и имеют различные формы кристаллов, такие как сферические НЧ (наночастицы), наностержни (цветок), наноленты и нанопластинки. При разработке наноразмерных материалов из металлов и частиц оксидов металлов интенсивно ведется работа из-за их известности в различных областях применения в науке и технике.

Из всех оксидов переходных металлов CuO является потенциальным кандидатом для использования в магнитных накопителях, устройствах для передачи солнечной энергии, датчиках и суперконденсаторах, и особенно он действует как хороший катализатор в некоторых химических реакциях. Оксид меди действует как материал с полупроводниковыми характеристиками и является естественным исходным материалом. НЧ оксида меди нетоксичны и легко получают в результате реакции окисления меди. CuO является одним из важных оксидов металлов, который в последнее время привлекает исследователей из-за доступности и низкой стоимости, а также особых характеристик.

Для приготовления НЧ оксида меди можно использовать несколько методик. К ним относятся; быстрое осаждение покрытия, реакция твердого тела, химическое осаждение, сонохимическая реакция, осаждение в золь-химической ванне, сольвотермический процесс, электрохимическое термическое окисление, распылительный пиролиз и гидротермия.

Наночастицы оксида меди получали золь-гель методом с использованием ледяной уксусной кислоты, которую добавляли к раствору CuCl_2 . Раствор нагревали до 100°C . К перемешанному раствору добавляли гидроксид натрия до pH 7. Цвет перемешанного раствора сразу же менялся с зеленого на черный, и сразу же образовывалось большое количество черного осадка. Центрифугировали и несколько раз промывали осадок деионизированной водой под вакуумом и сушили при комнатной температуре. Молярное соотношение играет важную роль в контроле размера наночастиц оксида меди. Размер частиц оксида меди в этом методе составлял 16 нм. С увеличением концентрации основания размер частиц становится меньше. Следующим этапом работы стало исследование влияния pH среды и время обработки на физико-химические свойства полученных образцов.

Влияние содержания технического углерода и насыщения пероксидом на электропроводность полимерных композитов

Зюзин А.М., Игонченкова К.Е., Карпеев А.А., Янцен Н.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»
e-mail: kristinaigoncenkova@gmail.com

В данной работе приведены результаты исследований по влиянию содержания (С) технического углерода и насыщения пероксидом на удельное сопротивление полимерных композитов на основе матриц из этиленвинилацетата (ЭВА) и полиэтилена (ПЭ). В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался технический углерод (ТУ) С40 производства «OMCARB», содержание которого варьировалось от 5 до 37 массовых долей (%).

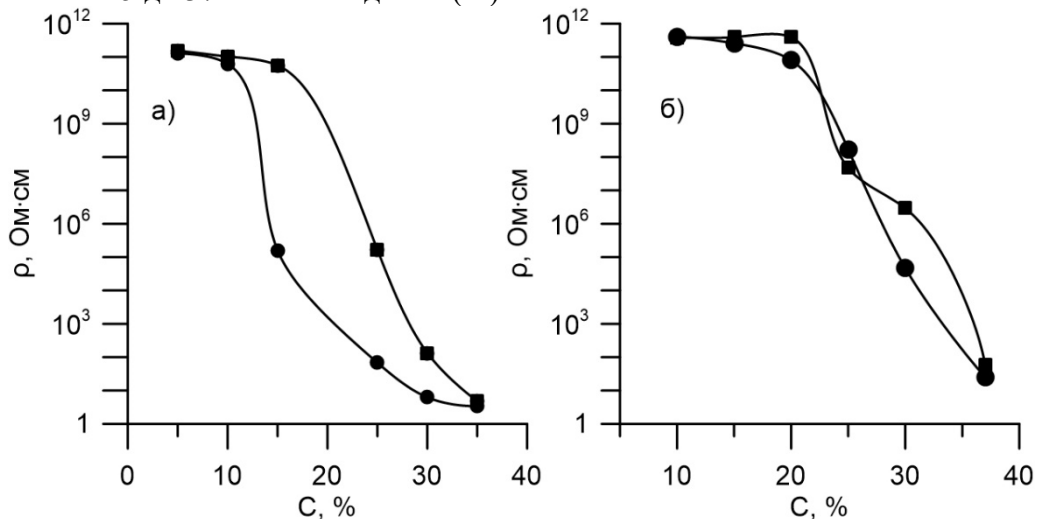


Рис.1. Экспериментальные зависимости удельного объемного сопротивления ρ от содержания ТУ для композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата-(а) и полиэтилена-(б): ● – исходные образцы, ■ – образцы, насыщенные пероксидом.

Экспериментальные результаты представлены на рис.1. Видно, что с увеличением концентрации технического углерода удельное сопротивление и одного, и другого композитов уменьшается. При этом порог перколяции ($C = 25\%$) для композита на основе ПЭ лежит в области более высоких концентраций по сравнению с композитом на основе матрицы из ЭВА ($C = 15\%$). Из полученных результатов следует, что композиты с матрицей из ЭВА обладают более высокой (~ на порядок) электропроводностью при больших концентрациях ТУ.

Насыщение пероксидом композитов приводит к увеличению удельного сопротивления. Из рисунка следует, что присутствие пероксида оказывает наибольшее влияние на изменения удельного сопротивления в композитах на основе матрицы из ЭВА и проявляется при концентрациях ТУ, соответствующих области перколяции. В тоже время насыщение пероксидом композитов на основе ПЭ оказывает существенно меньшее влияния на проводимость.

Фазовый состав полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата

А.М. Зюзин¹, А.А. Карпеев¹, К. Е. Игонченкова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»
e-mail: karpeian@yandex.ru

В работе [1] было обнаружено, что в полимерных композитах с углеродными нанотрубками на последних образуется упорядоченная полимерная структура в виде «нанобусинок».

В настоящей работе представлены результаты исследований фазового состава полимерных композиционных материалов на основе матрицы из этиленвинилацетата, наполненных техническим углеродом (ТУ). Исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа. На рисунке 1 представлены кривая ДСК в режиме нагрева (а) и дифрактограмма (b) полимерного композита с концентрацией ТУ, равной 35% массовых долей.

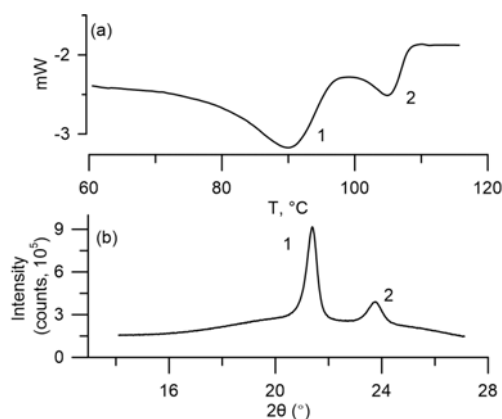


Рис. 1. Кривая ДСК (а) и дифрактограмма (b) композита.

Как следует из полученных результатов, на кривой ДСК наблюдаются два ярко выраженных пика, что свидетельствуют о полиморфизме кристаллической структуры полимерной матрицы – наличии двух кристаллических фаз с разными температурами плавления. На дифрактограмме также наблюдаются два пика, что подтверждает вывод о наличии двух полимерных кристаллических фаз. Видно, что имеет место достаточно хорошая корреляция между параметрами кривой ДСК и данными рентгеноструктурного анализа. Сравнение интенсивностей пиков на кривой ДСК и дифрактограмме позволяют сделать вывод о том, что высокоинтенсивный пик соответствует первой (низкотемпературной) кристаллической фазе, а менее интенсивный – второй.

Из данных рентгеноструктурного анализа следует что межплоскостное расстояние составляет 4.1433 Å для первой фазы, и 3.7260 Å для второй. Меньшее межплоскостное расстояние для второй фазы обуславливает большую энергию межмолекулярного взаимодействия в соответствующих кристаллических фрагментах, что в свою очередь, предопределяет более высокую температуру плавления данной фазы.

Влияние степени кристалличности и масштабного фактора на прочность и жесткость полимерных слоистых композитов на основе полилактида, изготовленных с применением 3D-печати

А.Е. Крупнин, Н.Г. Седуш*

НИИЦ «Курчатовский институт»

*e-mail: artkrupnin@gmail.com

В работе экспериментально исследовано влияние степени кристалличности и масштабного фактора на модуль упругости и предел прочности образцов полилактида, изготовленных с применением 3D-печати, в испытаниях на одноосное растяжение. Критерий Цая-Хилла использован для прогнозирования прочности полученных полимерных слоистых композитов в предположении ортотропии механических свойств монослоя.

Для исследования влияния масштабного фактора на модуль упругости и предел прочности выбраны образцы 5A и 1B по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Для детального анализа механических свойств изменяли угол укладки волокна при 3D-печати в диапазоне от 0° до 90° с постоянным шагом, равным 15°. Подготовка моделей проводилась в программном обеспечении ideaMaker. В качестве основных параметров 3D-печати выбраны: диаметр сопла 0.4 мм, температура экструдера и печатного стола 215 °С и 65 °С, соответственно; толщина слоя 0.25 мм, скорость печати 40 мм/с, плотность заполнения 100%. Материал – коммерческий полилактид в форме прутка диаметром 1.75 мм. Для исследования влияния степени кристалличности на механические характеристики полученных слоистых композитов проводили отжиг образцов 5A при 120 °С в течение трех часов с последующим отпуском в течение 48 часов. Степень кристалличности оценивали по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии. Экспериментальные исследования проводили на испытательной машине INSTRON 5965 при температуре 24°С. Коэффициент Пуассона определяли методом цифровой корреляции изображений.

Показано, что масштабный фактор и степень кристалличности оказывают существенное влияние на механические свойства слоистых композитов, изготовленных с применением 3D-печати. Полученные результаты свидетельствуют о применимости критерия Цая-Хилла при прогнозировании прочности данного класса материалов.

Авторы благодарят ресурсные центры аддитивных и виртуальных технологий и «Полимер» за помощь при проведении исследований.

Работа выполнена в рамках Госзадания НИИЦ «Курчатовский институт».

Применение пиролизованной рисовой шелухи при получении электропроводящих клеев

О.И. Лобан^{1}, Ю.В. Олихова¹, Н.В. Костромина¹, И.Ю. Горбунова¹*

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

*e-mail: loi990@mail.ru

Производство риса в РФ сосредоточено в южных регионах страны, в основном, в Краснодарском крае. После первичной обработки риса-сырца, там скапливаются значительные объемы рисовой шелухи, что является серьезной экологической проблемой региона. Одним из направлений ее решения является пиролиз рисовой шелухи и дальнейшее использование полученного продукта^{1,2}.

В данной работе пиролизованную рисовую шелуху рассматривали в качестве одного из компонентов электропроводящего клея на эпоксидной основе.

Было установлено, что эпоксидная композиция, наполненная пиролизованной рисовой шелухой в состоянии поставки, не обладает электропроводящими свойствами. Это связано со значительными (десятки-сотни мкм) размерами частиц шелухи.

Нами было предложено дополнительно измельчать полученный наполнитель. После помола в шаровой мельнице удельная поверхность частиц наполнителя возросла более чем в 40 раз, распределение частиц по размерам стало бимодальным (на дифференциальной кривой распределения появился дополнительный пик в области 10-20 мкм), а минимальные размеры частиц составили 50-100 нм.

При получении электропроводящих клеев в качестве связующего применяли эпоксидную смолу ЭД-20, которую отверждали смесевым отвердителем на основе ароматических аминов. Данная эпоксидная композиция отверждается при нормальных условиях.

Известно, что для создания электропроводящих клеев на основе полимерного связующего-диэлектрика необходимо достигнуть порога перколяции, т.е. такого содержания частиц наполнителя, при котором они образуют непрерывные проводящие цепочки (кластеры)³. Измельченную пиролизованную рисовую шелуху использовали в смеси с техническим углеродом и графитом, добиваясь максимальной степени наполнения. Соотношения наполнителей варьировали. Определение ударной вязкости, адгезионной прочности при сдвиге и удельного объемного электрического сопротивления проводили через 14 суток с момента приготовления образцов по стандартным методикам.

Было установлено, что ударная вязкость эпоксидной композиции, наполненной только пиролизованной шелухой, повысилась в 2 раза, а при оптимальном соотношении смеси трех наполнителей – в 4 раза. При этом адгезионная прочность составила 9,8 и 12,2 МПа соответственно. Удельное объемное электрическое сопротивление электропроводящего эпоксидного клея оптимального состава составило $7,7 \cdot 10^{-1}$ Ом·м.

Таким образом, в результате проведенных исследований была показана принципиальная возможность получения эпоксидного электропроводящего клея холодного отверждения, содержащего в качестве одного из функциональных наполнителей пиролизованную рисовую шелуху.

¹ Аунг Хтут Тху, Захаров А.И. Техника и технология силикатов. 2018, 25(4), 115-118.

² Коробочкин В.В. и др. Известия ТПУ, 2017, 328(5), 6-15.

³ Stauffer D., Aharony A. Taylor and Francis, 1994, 192.

Формирование комплексов полиметакриловой кислоты с 5-фторурацилом

*А.А. Чичаров^{*1}, А.О. Григорьева¹, О.В. Жукова², С.Д. Зайцев¹*

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Химический факультет

²ФГБОУ ВО "ПИМУ" Минздрава России, Фармацевтический факультет

*e-mail: aleksandr.tchicharov@yandex.ru

Одним из перспективных направлений в противоопухолевой терапии является развитие систем доставки лекарств на основе полианионов. С развитием контролируемых методов синтеза макромолекул открылись новые возможности синтеза полимерных комплексов с такими противоопухолевыми препаратами как 5-фторурацил. Контроль размеров макромолекул позволяет снизить токсичность подобных систем, минимизируя высвобождение лекарственного препарата в здоровых клетках¹.

Полиметакриловая кислота (ПМАК) относительно низкой молекулярной массы (<100 кДа) обладает иммуностимулирующим эффектом. Методом RAFT-полимеризации была синтезирована ПМАК ($M_n = 31.8$ кДа, $D = 1.17$) с использованием агента обратимой передачи цепи 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановой кислоты (ЦДТПА). Концевая серосодержащая группа агента в полимере была удалена нагреванием с избытком пероксида бензоила.

Для образования комплекса ПМАК с 5-фторурацилом водный раствор полимера был влит в раствор 5-фторурацила в ацетонитриле. Смесь перемешивалась в темноте в течение 48 часов. Методом УФ- и ИК-спектроскопии установлено, что преимущественно образуется комплекс 5-фторурацила с двумя макромолекулами и, частично, с тремя. Схема комплекса показана на рисунке 1:

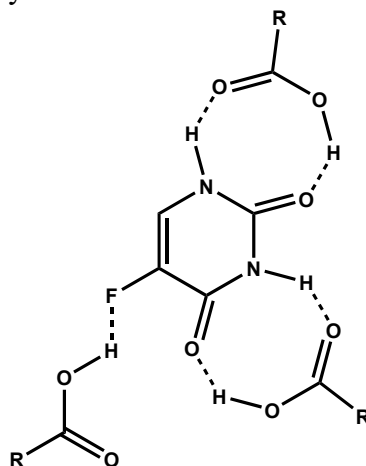


Рис. 1. Схема комплекса ПМАК - 5-фторурацил. R – остаток полиметакриловой кислоты

Исследования показали, что полимерный комплекс меняет фармакокинетику и биораспределение 5-фторурацила. Использование полимерной матрицы ведет к заметному повышению концентрации 5-фторурацила в легких и селезенке.

¹ Zhukova, O.V., Arkhipova, E.V., Kovaleva, T.F., Ryabov, S.A., Ivanova, I.P., Golovacheva, A.A., Zykhova, D.A., Zaitsev, S.D. *Molecules*. 2021, **26**, 4855.

Адсорбция макромолекул протеинов кремнеземными ситами

А.Ю. Эльтеков, Ю.А. Эльтеков, А.К. Буряк

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

e-mail: a.eltekov@gmail.com

Изучение адсорбции биополимеров кремнеземами различной пористости представляет значительный интерес для возможности определения конформации макромолекул биополимеров в объемном растворе и порах кремнеземов.

В работе был использован глобулярный белок - бычий сывороточный альбумин (БСА) (Serva, Германия) с молекулярной массой 67000 и размером глобул 11,6 x 2,7 x 2,7 нм. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Эксперименты проводили при температуре 293 и 313К. Молекулярными ситами служили коммерческие силикагели КСМ, КСК2, СО95, силохром С80 и пористые стекла ПС, предварительно высушенные в вакуумной камере при 373К в течение 2 ч. Методика эксперимента описана в [1, 2].

Наблюдалась отрицательная избыточная адсорбция БСА из водных растворов узкопористыми кремнеземами, что можно объяснить ситовым эффектом (отрицательно заряженные сольватированные макромолекулы БСА, средний размер которых при 313К превышает 11 нм, не могут проникнуть в поры образца кремнезема КСК2). Из-за этого в порах накапливаются молекулы воды, что приводит к увеличению концентрации макромолекул БСА в объемном растворе. Ситовые эффекты наблюдались и при взаимодействии высокомолекулярных молекул полистирола с пористыми кремнеземами [2, 3]. Анализ адсорбционных данных позволил оценить влияние пористой структуры кремнеземов на самоорганизацию макромолекул белка. Сравнение видимых размеров белковых макромолекул, рассчитанных по изотермам адсорбции и полученных по рентгеноструктурным данным, позволяет предположить, что образуются адсорбционные слои, прочно (необратимо) связанные с поверхностью вблизи отверстий пор. Эти слои препятствуют или полностью блокируют миграцию макромолекул в полости размером менее 20 нм для БСА. Самоорганизация адсорбционных слоев может быть обусловлена гидратными взаимодействиями гидрофобных групп макромолекул и электростатическими взаимодействиями, приводящими к образованию электрического двойного слоя. Эффективные размеры макромолекул, рассчитанные без учета толщины адсорбционных слоев и электростатического отталкивания, могут быть завышены в 2-3 раза.

-
1. Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю. *Физикохимия поверхности и защита материалов* 2010, **46** (1), 56-59.
 2. Eltekov A.Yu. *J. Chromatography A*. 2005, **1100** (1), 15-19
 3. Eltekov A.Yu., Eltekov Yu.A. *Sorption and Chromatography Processes* 2018, **18** (6), 810-816.

НАНОВОЛОКНА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЁ АЦЕТАТОВ

А.А. Сарымсаков, З.М. Назарова, Н.Ш. Ашуров

Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики

e-mail: polymer@academy.uz

Целью исследований было изучение реологических свойств растворов и возможности формирования нановолокон из растворов ДАЦ методом электроформирования.

В данной работе в качестве растворителя для ДАЦ был выбран ацетон. Когда к капле раствора ДАЦ в ацетоне прикладывается высокое напряжение, и заряд на поверхности раствора превышает поверхностное натяжение капли раствора, из раствора вытягивается тонкая струя, которая собирается на заземлённом электроде. Установлено, что на диаметр и морфологию получаемого волокна влияют все переменные процессы электропрядения включая природу растворителя и её состав, концентрация раствора, приложенное напряжение, расстояние между коллектором и его тип, а также скорость испарения растворителя.

Учитывая вышеизложенное нами изучены реологические свойства растворов ДАЦ различной концентрации в ацетоне, содержащих различные количества “нерастворителя” воды.

Установлено, что с увеличением концентрации ДАЦ в растворе пределах 5-15% наблюдается увеличение вязкости системы. При этом, начиная с концентрации ДАЦ в растворе 10% раствор, где концентрация воды в ацетоне 5 и 10% проявляет свойства неньютоновских жидкостей, а при концентрации воды 7,5% увеличение вязкости с повышением концентрации ДАЦ раствор проявляет свойства ньютоновских жидкостей.

Далее, нами проведены исследования изменения вязкости растворов ДАЦ в зависимости от градиента скорости течения раствора.

Установлено, что с увеличением концентрации ДАЦ вязкость системы существенно возрастает, а зависимость вязкости растворов от градиента скорости течения растворов практически не меняется и остается постоянным.

Формовании 5% ных растворов ДАЦ в ацетоне с содержанием 5% воды, при напряжении 25 кВ обеспечивало устойчивое струе образование и последующее отверждение образующихся нановолокон диаметром 500 нм.

Далее, нетканые нановолокна ДАЦ, подвергались дезацетиливанию в 0,1 м растворе гидроксида калия и получены высокогидрофильные наноцеллюлозные полотна, содержащие 6 ± 2 ацетильных групп на 100 ангидроглюкозных единиц, со средним диаметром 350-400 нм и степенью набухания в воде 270%.

Работа выполнена за счёт средств, выделенных на выполнение фундаментального проекта FZ-4721055613

Синтез наноразмерного карбоната кальция в среде водных растворов биополимеров

А.В. Блинов¹, З.А. Рехман^{1*}, И.М. Шевченко¹, М.А. Ясная¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет, Физико-технический факультет

*e-mail: zafrehman1027@gmail.com

Наноразмерный карбонат кальция является распространенным наноматериалом и, ввиду своей высоко биосовместимости, широко используется в качестве системы для доставки лекарств, а также строительного наполнителя в полимерных материалах, в фармацевтической, косметической промышленности [1,2]. Основной проблемой получения наночастиц карбоната кальция является его низкая агрегативная устойчивость в водных растворах [3]. Решением данной проблемы является стабилизация полученных частиц.

Целью данной работы является исследование микроструктуры наночастиц карбоната кальция, стабилизированного различными биополимерами.

Наночастицы CaCO_3 , стабилизированные полимерами были получены методом химического осаждения в водной среде. В качестве прекурсора CaCO_3 выбрали ацетат кальция. В качестве стабилизаторов использовали: кокамидопропилбетаин (бетаин), желатин, метилцеллюлозу (МЦ), поливинилпирролидон 8000 $\pm$ 2000 Да (ПВП), полиэтиленгликоль-8000 (ПЭГ), а в качестве осадителя – углекислый аммоний. Синтез проводили следующим образом: на первом этапе готовили растворы карбоната аммония и ацетата кальция с концентрацией 0,8 М. Далее в раствор карбоната аммония добавляли 0,4% масс. стабилизатора. На следующем этапе в систему добавляли раствор кальцийсодержащего прекурсора. Полученные золи отмывали методом центрифугирования. Далее отмытые осадки высушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C.

Исследование микроструктуры образцов наночастиц карбоната кальция проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе *MIRA3-LMH* (Tescan, Брно, Чехия)

Анализ полученных СЭМ-снимков показал, что микроструктура наночастиц CaCO_3 , стабилизированных бетаином, желатином, метилцеллюлозой, поливинилпирролидоном (ПВП), полиэтиленгликолем (ПЭГ) представлена агрегатами различной формы. Установлено, что образцы наночастиц CaCO_3 стабилизированные бетаином, состоят из агрегатов сферической формы, диаметр которых составлял от 65 до 210 нм. Анализ СЭМ-фотографии CaCO_3 , стабилизированного желатином показал, что частицы представлены пластинчатой структурой и собраны в агрегаты неправильной формы с размерами 3-8 мкм. В свою очередь, частицы карбоната кальция, стабилизированные метилцеллюлозой, поливинилпирролидоном и полиэтиленгликолем также образованы сферическими скоплениями, состоящих из наночастиц с размерами от 40 до 250 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект ФСРН-2023-0037).

¹ Maleki Dizaj S. *Expert opinion on drug delivery*. 2019, **16**(4), 331-345

² Burgos-Cara A. *ACS Applied Nano Materials*. 2019, **2** (8), 4954-4967.

³ Еуров Д.А., Швидченко А.В., Курдюков Д.А. *Коллоидный журнал*. 2020, **82** (2), 155-162

Конференция проводится при поддержке:



**Российский
научный фонд**

Л  Б Т Е Х

ISBN 978-5-6046000-4-7

