



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



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

8-10 ноября 2023

Сборник тезисов

Москва, 2023

Организационный комитет:

чл.-корр. РАН Ярославов А.А. (химический факультет) – сопредседатель,
проф. РАН Потемкин И.И. (физический факультет) – сопредседатель,

к.х.н. Беркович А.К. (химический факультет) – ответственный секретарь,
д.ф.-м.н. Филиппова О.Е. (физический факультет),
к.х.н. Ефимова А.А. (химический факультет)
к.х.н. Жирнов А.Е. (химический факультет)

Приглашенные доклады

ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Григорьев Т.Е., Антипова К.Г., Загоскин Ю.Д., Базылева К.Ю., Фомина Ю. С, Волков Д.А., Чвалун С.Н.

*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
timgrigo@yandex.ru*

Развитие современных технологий лечения определяется использованием междисциплинарных подходов к созданию новых материалов и изделий, базирующихся на функциональных полимерах, металлах, композитах, в том числе наноструктурированных. Важнейшее требование к таким материалам - их биосовместимость.

Сегодня особо востребованы функциональные биосовместимые материалы для различных областей медицины, для создания лекарственных форм нового поколения, сорбентов и т. д. Необходимы специализированные биосовместимые полимеры для клеточной и тканевой инженерии, связанной с восстановительной медициной и разработкой моделей искусственных органов и тканей. Эти исследования реализуются на стыке физики, химии, биотехнологии, биофизики, молекулярной и клеточной биологии, медицины и включают в себя комплекс взаимосвязанных фундаментальных задач: разработку новых материалов, методов их модификации и переработки в специализированные медицинские изделия; изучение механизма взаимодействия биоматериалов с живыми системами и клеточными компонентами; оценку физико-химических и медико-биологических свойств биоматериалов и изделий из них; экспериментально-клиническое исследование применений новых материалов и изделий.

В докладе отражены основные подходы к созданию биосовместимых и биоразлагаемых материалов с настраиваемой структурой и свойствами: волокнистых нетканых, губчатых и гидрогелевых, композиционных. Рассмотрена структура и биомеханическое поведение ряда тканей и органов, нативных и децеллюляризованных: кожи, трахеи, диафрагмы, аорты, желчного протока, легких, сердца, почек. Показана роль структуры, прочностных свойств и химического состава ряда полимерных материалов при взаимодействии с клеточными компонентами живых тканей. Проведено сравнение биомеханического поведения синтетических гидрогелей, композитов и нативных матриц. С применением различных моделей высокоэластичности установлено влияние структурных элементов материалов на их физико-механическое поведение.

Благодарность

Данный цикл работ выполнен в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И "ЗЕЛЁНАЯ ХИМИЯ"

Заремский М.Ю.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Рассмотрена применимость 12 принципов Зелёной химии к различным методам контролируемого синтеза полимеров. Проведено сравнение живой анионной и катионной полимеризации, полимеризации по механизму метатезиса, а также псевдоживой радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования, с переносом атома и с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации.

Методы контролируемой полимеризации – это мощнейшие средства получения полимеров и особенно сополимеров всевозможного строения, в том числе новых классов сополимеров (например градиентных, мультиблочных) с необходимыми свойствами. С другой стороны, такие методы используют, как правило, токсичные контролирующие агенты. В наибольшей степени это относится к ATRP, метатезисной и живой ионной полимеризации, приводящих к загрязнению продуктов токсичными солями меди и других металлов; в наименьшей – к полимеризации с участием обратимых ингибиторов – нитроксидов.

Особое внимание уделено следующим принципам:

- организации процесса так, чтобы мономер максимально превращался в полимер;
- выбору тех способов синтеза, в которых кроме целевого вещества не было бы никаких побочных продуктов;
- нетоксичности исходных и конечных веществ;
- поиску нетоксичных контролирующих агентов;
- проведению процесса в экологически чистых средах, к которым относят не только водные растворы, но и ионные жидкости, и различные водно-дисперсионные среды;
- минимизации энергетических затрат
- поиск новых контролирующих агентов, способных к осуществлению фото-полимеризации;
- использованию возобновляемых ресурсов;
- сокращение промежуточных стадий;
- использованию каталитических количеств регулирующих агентов;
- поиску путей синтеза био- и легко деградируемых полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00147)

РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОГЕЛИ

Кожунова Е.Ю., Иноземцева А.И., Николенко А.Д., Жванская Е.С., Хохлов А.Р.

МГУ имени М.В. Ломоносова

Кафедра физики полимеров и кристаллов физического факультета

kozhunova@polly.phys.msu.ru

Проточные батареи считаются перспективными электрохимическими источниками и накопителями тока с хорошей и отдельной масштабируемостью мощности и энергии. Они особенно привлекательны как для использования в комплексе с источниками альтернативной энергии (ветер, солнце, геотермальная энергия) в стационарных приложениях: в частных домохозяйствах, на производстве, так и для сглаживания колебаний в выработке и потреблении энергии на электростанциях. В проточных батареях окисленная и восстановленная формы реагентов, участвующих в электрохимических реакциях на электродах, присутствуют в растворенном виде или в виде дисперсии. Использование органических соединений (желательно, водорастворимых) вместо зачастую токсичных и дорогостоящих металлов может упростить и удешевить производство проточных батарей, а также повысить их экологическую безопасность.

В нашей работе мы предлагаем рассмотреть в качестве нового класса активного компонента проточных батарей электроактивные микрогели - сшитые водорастворимые полимерные сетки размерами менее одного микрона [1]. Использование макромолекул сложной топологии, а именно – микрогелей, сможет обеспечить выполнение одновременно трех основных требований к высокомолекулярной электроактивной среде проточных батарей: низкую общую вязкость для снижения потерь на прокачивание растворов электролитов через ячейку (i), достаточный гидродинамический радиус для использования дешевых пористых мембран, которые обеспечат искомую селективность ионного транспорта (ii) и высокую подвижность внутренних сегментов для доступности мономерных звеньев к поверхности электрода для участия в реакциях с переносом заряда на его границе (iii). Также можно отметить стабильность и несклонность к агрегации дисперсий микрогелей. Нами были синтезированы микрогели на основе поли-N-изопропилакриламида с пришитыми группами редокс-активного соединения ТЕМПО, далее были исследованы основные характеристики таких объектов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-13-00115.

Ссылки

[1] J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 24, 10561–10565.

ФОТОИНИЦИИРУЕМАЯ КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Костюк С.В.

Белорусский государственный университет, г. Минск

Институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, г. Минск

Институт регенеративной медицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, ул. Трубецкая 8/2, Москва, 119991, Россия

Катионная полимеризация является единственным методом для промышленного получения ряда (со)полимеров, таких как функционализированные полиизобутилены, эластомеры, а также углеводородные и терпеновые смолы. Как правило, синтез данных полимеров требует использования различных кислот Льюиса, что приводит к образованию большого количества кислых сточных вод в процессе выделения полимера. Ввиду этого, фотоиницируемая/фотоконтролируемая катионная полимеризация может быть хорошей альтернативой традиционной катионной полимеризации.

В данной докладе будут представлены последние достижения в области разработки эффективных каталитических систем для проведения фотоконтролируемой катионной полимеризации алкил виниловых эфиров [1]. Будет обсужден прогресс, достигнутый в дизайне новых фотокатализаторов катионной полимеризации алкил виниловых эфиров, а также возможность получения уникальных блок-сополимеров за счет последовательного использования катионного и радикального механизмов фотоиницируемой полимеризации [1]. Далее будут представлены результаты по фотоиницируемой катионной полимеризации менее активных мономеров, таких как стирол, изобутилен и β -пинен [2,3]. В заключении, будут обсуждены перспективы дальнейшего развития исследований в области фотоиницируемой/фотоконтролируемой катионной полимеризации.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», задание 2.1.01.03.

Ссылки

[1] Sifri RJ, Ma Y, Fors BP, *Acc. Chem. Res.*, **2022**, V. 55, P. 1960

[2] Konya M, Uchiyama M, Satoh K, Kamigaito M, *ChemPhotoChem.*, **2019**, V. 3, P. 1100

[3] Hulnik M, Trofimuk D, Nikishau PA, Kiliclar HM, Kiskan B, Kostjuk SV, *ACS Macro Lett.*, **2023**, V. 12, P. 1125.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИОПОЛИМЕРОВ

Ле-Дейген И.М.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Исследование взаимодействия биополимеров, таких как полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты с низкомолекулярными веществами, другими полимерами и надмолекулярным ансамблями представляет собой одну из ключевых задач на стыке науки о полимерах, физической, коллоидной и биологической химии. Зачастую эта задача осложняется за счет невозможности или затруднительности использования классических методов, таких как ЯМР-спектроскопия. Когда речь идет о высокомолекулярных соединениях, использование типичных для органической химии методов часто осложнено. Особенно это актуально при изучении процессов, сопровождающихся нековалентными взаимодействиями.

Для получения детальной информации о характере взаимодействия биополимеров, выявления основных сайтов связывания и физико-химических принципов взаимодействия целесообразно использовать метод ИК-спектроскопии Фурье. В докладе рассмотрены основные принципы метода, с отдельным фокусом на режиме нарушенного полного внутреннего отражения. Отмечаются основные преимущества методы, такие как возможность регистрации спектров от непрозрачных коллоидных систем, экспрессность анализа и малый объем пробы.

Рассматриваются основные особенности ИК-спектров биополимеров, выделяются наиболее ценные участки спектров. Раскрывается возможность получения дополнительной информации о состоянии функциональных групп через методы математической обработки спектров: деконволюция полос поглощения, метод главных компонент, машинное обучение. Приведены примеры исследования взаимодействия полиэлектролитов с малыми лекарственными молекулами, белками, липосомальными системами.

Рассматриваются последние достижения в области ИК-спектроскопии живых клеток, а также в области ИК-микроскопии. Демонстрируются подходы к картированию поверхностей образцов микронного размера.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (No 07515-2022-297) и при поддержке Программы развития МГУ ПНР 5.13..

СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ – ПОЛИМЕРЫ И КОЛЛОИДЫ

А.Я. Малкин

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Концентрированные дисперсии (суспензии и эмульсии) широко используют в современной технологической практике, а также применяют в медико-биологических, косметических и иных приложениях. При этом прикладные характеристики таких материалов во-многом зависят от их объективных реологических свойств. Особый фундаментальный и технический интерес представляет поведение этих систем при приближении к порогу предельно возможного наполнения, т.е. минимальном содержании дисперсионной среды, которая необходима для сохранения текучести дисперсий. Для суспензий – это предельная концентрация заполнения объема твердыми частицами, а для эмульсий возможно образование сверх-концентрированных систем путем сжатия диспергированных капель. При этом во всех случаях образуется внутренняя структура, зависящая от не только от состава материала, но и от условий деформирования (течения) этих систем. Общей реологической характеристикой всех рассматриваемых систем является наличие области твердообразного (гелеобразного) состояния, переходящего при увеличении напряжения в текучее состояние при напряжениях выше предела текучести.

В докладе рассмотрены как общие представления о реологии концентрированных дисперсий, так и в особенности результаты исследований в этой области последних лет. Описаны особенности поведения концентрированных суспензий вблизи предела наполнения, такие как дилатансия, структурообразование, механическое стеклование, тиксотропия. Обсуждены физические механизмы упругости сверх-концентрированных эмульсий. Рассмотрены проявления структурообразования, выражающиеся в макроскопическом смещении кластеров. Объяснены причины некоторых типичных ошибок при трактовке результатов реологических измерений, связанные с временными и структурными эффектами.

Доклад представлен в рамках выполнения гранта РФФИ № 23-69-10001.

НАНОКОЛЛОИДНЫЕ ГЕЛИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ И КЛЕТОЧНЫХ СКАФФОЛДОВ

Морозова С.М.

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

Разработана серия гидрогелей на основе полимерных наночастиц, включая нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ) и латексы различной природы. Показано влияние мягкости латексных наночастиц (НЧ) на состояние коллоидной системы на основе противоположно заряженных латексов: для жестких НЧ (температура эксперимента ниже температуры стеклования) образуется коллоидный гель, а для мягких (температура эксперимента выше температуры стеклования) - система претерпевает фазовое расслоение. На основе этого эффекта разработаны 3Д печатные оптические покрытия и сенсоры (Рис. 1).

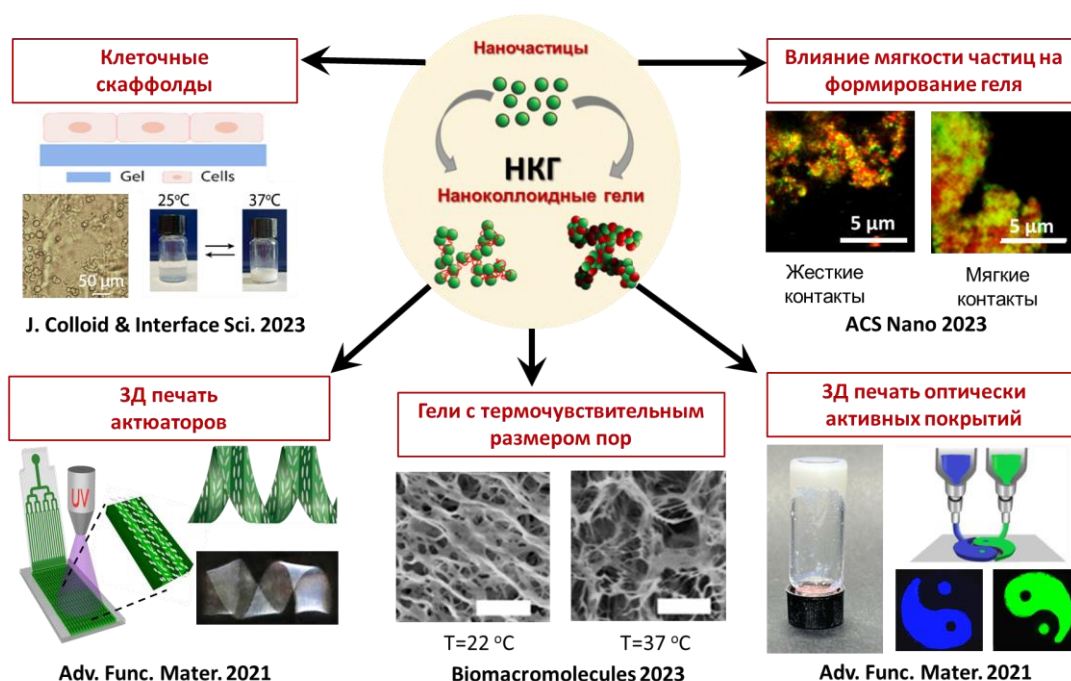


Рис. 1. Примеры применения нанокolloидных гелей на основе полимерных наночастиц

Разработана серия гидрогелей на основе НКЦ и линейных полимеров различной природы, которая за счет анизотропной формы НКЦ обладает фибриллярной структурой. В зависимости от природы полимера, типа взаимодействия с НКЦ (физическое или ковалентное сшивание) и наличия порядка в расположении НКЦ полученные гели обладали стимул-чувствительными свойствами, что определило их применение в качестве актюаторов, систем доставки лекарств и программируемых клеточных скаффолдов (Рис. 1).

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ. Автор выражает благодарность Кумачевой Е.Э. за научные дискуссии, а также Беляевой А.А., Голубкову С.С. и Стаценко Т.Г. за проведение экспериментов и анализ данных.

Ссылки

[1] Morozova SM, Gevorkian A, Kumacheva E, *Chem. Soc. Rev.*, 2023, V. 52, P.5317.

МИКРОПЛАСТИКОВОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД СУШИ: ОСОБЕННОСТИ МОНИТОРИНГА, РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фролова Н.Л.

Географический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра гидрологии суши

Пластик в том виде, в котором мы его знаем, существует всего 60-70 лет. Всего в мире, начиная с 1950-х гг., было произведено в общей сложности более 8 млрд т пластика, из которого свыше 6 млрд т стали мусором. Доля России в мировом производстве пластмасс составляет около 2%. Однако, в 2015–2019 гг. их выпуск в РФ вырос более чем на 22%, что связано как с модернизацией действующих производств, так и с запуском новых мощностей. Масштабы утилизации и переработки пластиков несоизмеримо ниже. Даже в Европе в 2012 г. переработка отходов пластика составила только 62% (из них на вторичную переработку пришлось 26%, на регенерацию энергии 36%), и на свалки ушло 38% пластика. Долговечность большинства пластиков может привести к тому, что для полного разложения такому мусору потребуются сотни лет. Крупные пластиковые остатки медленно, но постоянно разрушаются в результате влияния солнечной радиации, механического и биологического воздействия. Этот процесс порождает огромное количество макро-, микро- и наночастиц, которые и несут наибольшую опасность для окружающей среды, в том числе для водных объектов..

Поскольку микропластик (МП) представляет собой очень неоднородную группу частиц и значительно различается по размеру, форме, цвету, плотности и может состоять из широко круга синтетических полимеров, одной из основных проблем является разработка надежных способов отбора и анализа проб. Первые свидетельства обнаружения мелких частиц пластика в пробах планктонных сетей были опубликованы в двух работах в 1972 г. по данным анализа проб воды с поверхности Саргассового моря со средней плотностью 3500 частиц/км². Наиболее разработаны методы отбора и анализа проб для морской среды, в меньшей степени для рек и подземных вод. Практически всеми исследователями поднимается вопрос о необходимости разработки стандартизованных методик; несмотря на то, что первые шаги в этом направлении уже сделаны, в целом на сегодняшний день эта проблема остается нерешенной.

По приблизительным оценкам, ежегодно около 10 млн т пластиковых отходов оказывается в океане. В отличие от изучения морской среды, работ по изучению содержания пластика в речной воде несравненно меньше. Известно, что десять рек (с самым большим водосбором и высокой плотностью населения на водосборе) определяют 88–95% глобального речного выноса пластика в морскую среду, который по приведенным оценкам составляет от 0.41 до 4 × 10⁶ т/год. Исследования микропластика в России в настоящее время носят единичный характер.

Основные направления исследований в этой области - разработка новых эффективных методов отбора и обработки проб; анализ распространения микропластика в водной среде; оценка водной экотоксичности микропластиков и нанопластиков; моделирование переноса пластикового мусора в пресных водах; изучение различных аспектов динамики частиц МП; изучение взаимодействия микропластика с пресноводной биотой.

БЛОК-СОПОЛИМЕРНЫЕ МИЦЕЛЛЫ С ФОСФОРЕСЦЕНТНЫМИ ЛЮМИНОФОРАМИ: ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ ДЛЯ СЕНСИНГА КИСЛОРОДА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА РАЗГОРАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ, ВЫЗВАННОГО АГРЕГАЦИЕЙ

Челушкин П.С.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

Блок-сополимерные мицеллы широко известны как наноразмерные носители различных гидрофобных соединений: терапевтических молекул, агентов визуализации, фотосенсибилизаторов и т.п. Солюбилизируя гидрофобные молекулы в своих ядрах, мицеллы придают им растворимость в воде и биосовместимость, а также снижают их цитотоксичность. В данной работе исследованы мицеллы блок-сополимеров с солюбилизированными фосфоресцентными металлоорганическими комплексами - триплетными люминофорами, которые эффективно тушатся триплетным молекулярным кислородом, демонстрируя зависимость времени жизни возбуждённого состояния (τ) от парциального давления кислорода, и поэтому могут использоваться в качестве кислородных сенсоров. Загрузка в полимерные мицеллы защищает их от нежелательных взаимодействий с биомакромолекулами, что позволяет получить моноэкспоненциальный спад фосфоресценции и линейные зависимости времени жизни от парциального давления кислорода.

В работе представлено исследование серии мицелл на основе диблок-сополимеров, содержащих гидрофильный поли(этиленгликолевый) (PEG) блок (степень полимеризации, N , около 100) и различные гидрофобные блоки (N около 50): полистирол, поли(метил метакрилат), поли(1,3-бутадиен), полиэтилен, поли(ϵ -капролактон) (PCL), поли(диметил силоксан), в которые был загружен ряд циклометаллированных комплексов иридия(III) и платины(II). Исследованные фосфоресцентные мицеллы представляют собой сферические частицы с $R_h < 25$ нм. Скрининг по фотофизическим свойствам выявил оптимальную систему для сенсинга кислорода (комплекс Ir(III), **Схема 1, А**, в мицеллах PCL₄₅-*b*-PEG₁₁₅, **Схема 1, В**): она демонстрирует линейную калибровку τ по кислороду, не зависящую от состава дисперсионной среды, двукратное изменение τ при переходе от аэрированных дисперсий к дегазированным, высокую дисперсионную стабильность и низкую цитотоксичность.

В ходе скрининга мицелл по фотофизическим свойствам было также обнаружено, что загрузка комплекса Pt(II) (**Схема 1, Б**) в мицеллы PCL₄₅-*b*-PEG₁₁₅ приводит к разгоранию фосфоресценции в ближней инфракрасной области при 780 нм, вызванному агрегацией комплекса, что сопровождается трёхкратным ростом квантового выхода и увеличением сечения двухфотонного поглощения до 450 единиц Гепперт-Майера.

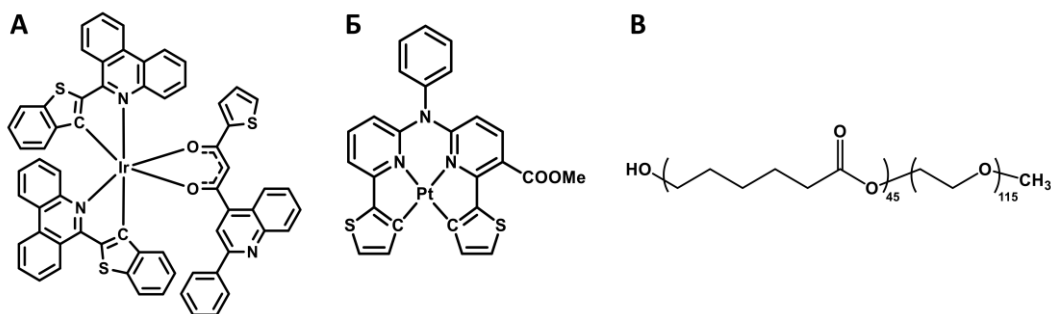


Схема 1. Структуры комплексов Ir(III) (А), Pt(II) (Б) и блок-сополимера PCL₄₅-*b*-PEG₁₁₅.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке РФФИ-MOST (проект № 20-53-S52001).

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛИАНИОНОВ ГУМИНОВОЙ ПРИРОДЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СВОЙСТВ ПОЧВ

Якименко О.С., Грузденко Д.А., Терехова В.А.

Факультет почвоведения МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра химии почв

Email: iakim@soil.msu.ru

АННОТАЦИЯ

В докладе рассматриваются особенности воздействия почвенных модификаторов на основе синтетических полиэлектролитов (ПЭ) и природных гуминовых веществ на водно-физические, химические и экотоксикологические свойства почв. В серии лабораторных экспериментов с полимерными рецептурами на различных почвах выявлены особенности их влияния на агрегатный состав почв, проанализирован состав органического вещества почвенно-полимерных композитов по сравнению с вмещающей почвой, дана оценка влияния полиэлектролитов на молекулярно-массовое распределение и гидрофильно-гидрофобные свойства почвенного органического вещества. Исследовано влияние полимерно-гуминовых рецептур на подвижность тяжелых металлов. Обсуждается, являются ли композиции на основе синтетических полиэлектролитов и полианионов гуминовой природы более эффективными, чем катионный/анионный ПЭ и/или один гуминовый продукт?

Доклады молодых ученых

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО КАТИОННОГО ГЕМИНИ ПАВ C18-4-C18 В ВОДЕ: АГРЕГАЦИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Авдеев М.М.^{1,2}, Шибяев А.В.¹, Исламов А.Х.², Козлов С.В.^{1,3}, Чесноков Ю.М.⁴, Филиппова О.Е.¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва

²Объединённый Институт Ядерных Исследований, г. Дубна

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

⁴Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия
e-mail: avdeev@polly.phys.msu.ru

Амфифильные вещества, способные снижать поверхностное натяжение жидкости при добавлении в раствор, называются поверхностно-активными (ПАВ). При определённых условиях ПАВ самоорганизуются в различные по форме и структуре агрегаты, называемые мицеллами. Среди всех разновидностей мицелл можно выделить класс червеобразных мицелл ($l \sim \mu\text{m}$, $d \sim \text{nm}$) ПАВ как из-за уникальных свойств ввиду их строения, так и из-за активного практического применения, поскольку они активно используются в получении самозаживляющихся гелей, в гелях с высокими упругими характеристиками, в различных нанокompозитных системах и в методах нефтедобычи.

Обычно ПАВ способны образовывать длинные цилиндрические агрегаты только при добавлении соли/соПАВ, экранирующих электростатическое взаимодействие между заряженными группами. При высоких концентрациях ПАВ формируется мицеллярная полимер-подобная сетка топологических зацеплений, проявляющая вязкоупругие свойства. Однако, формирование подобных сеток возможно и без добавок в случае гемини ПАВ. В отличие от мономерного ПАВ гемини представляют из себя две молекулы ПАВ, соединённые химическим спейсером. Отличительной особенностью подобных веществ является очень низкая концентрация мицеллообразования и крайне высокая поверхностная активность. Из-за вышеперечисленных свойств гемини являются перспективными кандидатами для практического использования, но их фазовое поведение, форма получаемых агрегатов и процессы самоорганизации требуют тщательного исследования.

В данной работе было предложено изучить и сравнить свойства растворов мономерного (C18) и димерного (C18-C4-C18) ПАВ с длинными ненасыщенными хвостами и головкой, содержащей гидроксигруппы, проанализировать свойства получаемых агрегатов и исследовать влияние добавления соли и углеводородного агента (декана). Гемини ПАВ C18-C4-C18 был синтезирован для исследований, его химический состав был подтверждён методом ЯМР. Методом флуоресцентной спектроскопии с помощью пиренового зонда была получена ККМ мономерного и димерного ПАВ. В последующих экспериментах исследовались системы с различными концентрациями ПАВ, соли и декана. Методом ротационной реометрии (РР) получены зависимости модулей накопления и потерь от скорости сдвига для образцов с различным составом, а также вязкости нулевого сдвига. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР) получены кривые рассеяния, позволившие оценить характеристики мицелл. Процессы формирования агрегатов, сетки мицелл без зацеплений и их изменения в случае добавления соли и декана были проанализированы при помощи крио-ПЭМ.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-30013).

ФТАЛОНИТРИЛ-МЕТАКРИЛОВЫЕ МОНОМЕРЫ ДВОЙНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ДЛЯ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Алексанова А.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Лаборатория химии и технологии композиционных материалов
aleksanova.aa@mail.ru*

Стереолитография (SLA) — это технология производства трехмерных объектов высокой точности, которая использует лазерный свет для затвердевания жидкой смолы по слоям. Поскольку температура эксплуатации объектов на основе мет(акриловых) составов не превышает 150 °С, ранее нашей научной группой были получены составы на основе малеимид-фталонитрильного мономера [1]. В данной работе для увеличения термостойкости фотоотверждаемых составов были впервые синтезированы и охарактеризованы ряд фталонитрил-метакриловых мономеров. Фталонитрильные смолы являются одними из наиболее термостойких реактопластов с температурой эксплуатации до 350 °С. Поскольку фталонитрилы не способны отверждаться под УФ-излучением, полученную после печати модель подвергают термическому постотверждению (рис. 1).

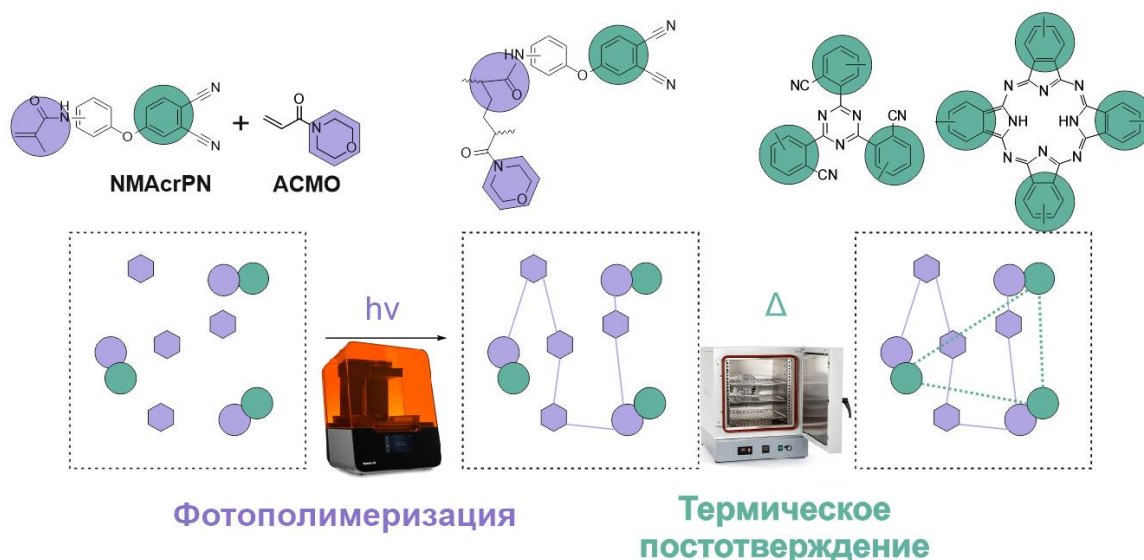


Рис. 1. Схема образования сшитой термостойкой структуры на различных этапах отверждения. В данной работе было уделено особое внимание изучению структур, образующихся на различных этапах, а именно: изучены процессы сополимеризации акриловых (АСМО) и метакриловых групп (NMAcrPN) методом ^1H ЯМР спектроскопии, определены константы сополимеризации для определения относительной активности различных мономеров методами Файнманна-Росса, Келена-Тьюдоша и методом МНК, степень конверсии процесса фотополимеризации методом дифференциальной сканирующей калометрии с УФ-приставкой, а также определение типов структур, образующихся при термическом постотверждении в результате реакции поликонденсации фталонитрильных групп методом ИК-спектроскопии.

Ссылки

[1] S.S. Nechausov, A.A. Aleksanova, O.S. Morozov, B.A. Bulgakov, A.V. Babkin, A.V. Kerpan, A.V. Avdeev, Heat-Resistant Phthalonitrile-Based Resins for 3D Printing via Vat Photopolymerization, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022** 6958–6968

СИНТЕЗ ПОЛИ(D,L-ЛАКТИД-СО-ГЛИКОЛИДА) С КАРБОКСИЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ И ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ИХ ОСНОВЕ

Атаманова А.А.¹, Седуш Н.Г.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
Лаборатория полимерных и композиционных материалов биомедицинского назначения*

ИСПМ РАН

a.atamanova@ispm.ru

Сополимеры лактида и гликолида активно применяются в медицинских целях, биосовместимость и нетоксичный характер продуктов разложения этих полимеров, определяет ключевую роль их использования в областях, связанных со здоровьем человека. Полимеры на основе лактида и/или гликолида обладают широким спектром свойств, которые можно регулировать за счет изменения их состава (соотношения лактидного фрагмента к гликолидному в полимере), молекулярной массы, природы концевых групп и т.д. Данные свойства являются чрезвычайно важными для создания систем контролируемой доставки лекарств, в которых токсичный препарат инкапсулируется в полимерную матрицу, за счет чего можно значительно снизить системную токсичность препарата. Карбоксильные концевые группы в поли(D,L-лактид-со-гликолиде) влияют на сроки деградации полимера и кинетику высвобождения лекарственного средства, а также позволяют получить наночастицы без добавления стабилизатора.

В данной работе была исследована сополимеризация D,L-лактида и гликолида в присутствии таких активаторов, как 1,12-додекандиол, вода и 90% L-молочная кислота. Реакции проводили в расплаве при температуре 160°C, в качестве катализатора выступал 2-этилгексаноат олова. Исследовано влияние природы активаторов на содержание карбоксильных групп в сополимерах на основе D,L-лактида и гликолида. Сополимеры с высокой концентрацией карбоксильных групп могут быть получены при использовании L-молочной кислоты в качестве активатора. Методом спектрофотометрии с использованием буферного раствора родамина 6G определена концентрация -COOH групп в полимерах. Методом наноосаждения были получены водные суспензии наночастиц из синтезированных полимеров. Методом динамического светорассеяния были исследованы водные суспензии наночастиц, полученных на основе полимеров с карбоксильными концевыми группами. Средний гидродинамический радиус составил 87 нм, а дзета потенциал -13 мВ. Таким образом, в работе синтезированы полимеры с различной концентрацией концевых COOH-групп и показано, что диссоциация этих групп обеспечивает электростатическую стабильность полученных наночастиц, не требуя использования поверхностно-активных стабилизаторов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 075-15-2023-324).

Влияние йода на деструкцию поли(ε-капролактона)

Балобанова С.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: balobanovasofya@gmail.com

Создание полимерных материалов с контролируемым сроком разложения – актуальная задача, имеющая множество решений. Одно из них – это наполнение полимерного материала различными добавками, влияющими на скорость деструкции. Поли(ε-капролактон) (ПКЛ) – биоразлагаемый полимер, который характеризуется хорошей биосовместимостью и используется в медицинских изделиях, однако процесс его полного разложения может занимать до пяти лет. Ранее было обнаружено, что введение йода в такие волокна приводит к быстрой потере ими механической прочности, а также к снижению молекулярной массы полимера.

Цель настоящей работы заключалась в проведении систематических исследований особенностей деструкции пленок и волокон ПКЛ при выдерживании в парах йода и определении механизма этого процесса.

В качестве объектов исследования использовали частично кристаллические пленки толщиной 100 мкм и волокна диаметром 1500 мкм из ПКЛ ($M_w=170$ кДа, $T_c=-60^\circ\text{C}$, $T_{пл}=60^\circ\text{C}$, степень кристалличности 55%), полученные по расплавной технологии. Ранее было сделано предположение, что процесс деструкции полимера в присутствии йода может протекать по радикальному механизму. Для проверки этой гипотезы в часть образцов вводили ТЕМПО ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил), который является ингибитором реакций с участием радикалов. Для получения волокон, содержащих ТЕМПО, их выдерживали в 2%-ном этанольном растворе ТЕМПО в течение 72 ч; в качестве образцов-сравнения использовали волокна, предварительно выдержанные в 96%-ном этаноле. Далее образцы высушивали и помещали в пары йода на 1÷48 ч. Методом гель-проникающей хроматографии зафиксировано уменьшение средних значений молекулярных масс образцов со временем: чем дольше волокно находится в парах йода и хранится затем на воздухе при комнатной температуре, тем значительней изменяются его молекулярно-массовые характеристики (рис. 1а). При этом для образцов ПКЛ, содержащих ТЕМПО, действительно, изменения молекулярно-массовых характеристик оказались не столь значительными (рис.1б).

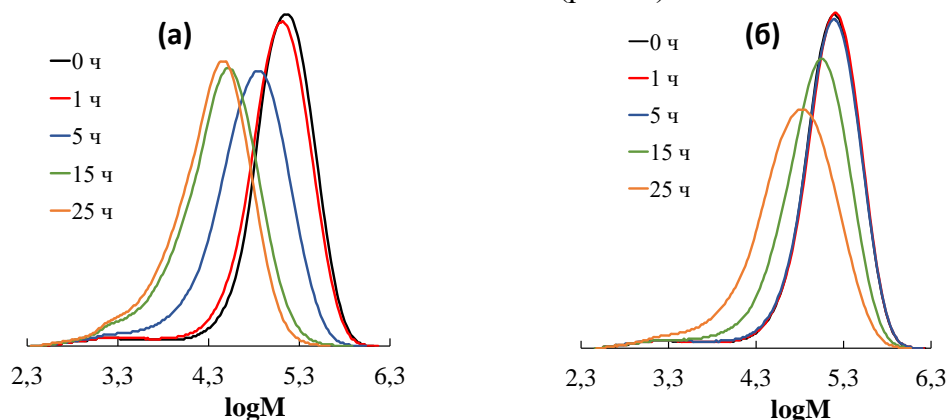


Рисунок 1. Кривые ММР волокон ПКЛ после их выдерживания (а) этаноле и (б) растворе ТЕМПО с последующей обработкой парами йода в течение 1-25 ч и хранении на воздухе в течение 3-х недель.

ПОЛИГИДРОКСИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Д.М. Борисова¹, 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].

Полиметилсилсесквиоксаны с высоким содержанием гидроксильных групп представляют большой интерес с одной стороны из-за своей дифильной природы, и возможности, как и в случае сверхразветвленного полиэтоксисилоксана образовывать полимерные микросферы типа ядро-оболочка [2], с другой стороны – из-за наличия реакционноспособных гидроксильных групп, которые могут обеспечить прививку полиметилсилсесквиоксана к поверхности стекла, ткани, металла и т.д. Однако контролируемый синтез таких полиметилсилсесквиоксанов традиционными каталитическими методами невозможен [3].

В связи с чем, целью данной работы является исследование поликонденсации метилтриэтоксисилана в нейтральных условиях, синтез полиметилсилсесквиоксанов с высоким содержанием гидроксильных групп и исследование его применения в качестве пропитки различных материалов. На рис. 1 приведена схема гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана в нейтральных условиях:



Рис. 1. Схема гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана

Исследование показало, что проведение нейтрального гидролиза в закрытой системе при повышенной температуре приводит к образованию стабильных при хранении водно-спиртовых растворов низкомолекулярных метилсилсесквиоксанов, содержание гидроксильных и алкоксисилильных групп которых может варьироваться в пределах от 3,5 и до 15 масс. % и от 3,5 до 26 масс. % соответственно.

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

Ссылки

[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.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА С Cu^+ В КАТАЛИЗЕ

Ворожейкина А.В.¹, Барабанова А.И.¹, Митрофанов А.Ю.², Белецкая И.П.², Хохлов А.Р.^{1,3}

ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова¹

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет²

МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет³

polylesya@mail.ru

Имидазолсодержащие полимеры, благодаря основным свойствам, а также способности координироваться с ионами металлов, часто используются в качестве рециклируемых катализаторов органических реакций. Так, термочувствительные сополимеры N-винилимидазола (ВИ) с N-винилкапролактамом (ВКЛ) ускоряют присоединение различных нуклеофилов к акцепторам Михаэля, реакции ацетилирования спиртов, тиолов, аминов и пр.. В настоящей работе изучены комплексы сополимеров ВКЛ и ВИ различного состава с ионами меди, которые могут рассматриваться как синтетические аналоги фермента тирозиназы. Сополимеры ВКЛ и ВИ получены свободнорадикальной сополимеризацией в массе. Изучение кинетики сополимеризации показало, что во всей области составов сополимеры обогащены звеньями ВИ, а константы сополимеризации составляют $k_{\text{ВКЛ}} = 0.19$, $k_{\text{ВИ}} = 5.21$. Произведение констант ($k_{\text{ВКЛ}} \times k_{\text{ВИ}} \approx 1$) указывает на случай идеальной виниловой сополимеризации. Установлено постоянство состава сополимеров вплоть до полного исчерпания ВИ реакционной смеси.

Каталитическая активность комплексов сополимеров ВКЛ и ВИ разного состава с Cu^+ исследована в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения (Рис 1). Показано, что в присутствии комплекса сополимера, содержащего 25 мол.% ВИ (Cu/PVI25), реакция протекает без добавления триэтиламина с выходом триазола 99 %, по крайней мере, в пяти циклах [1]. Повышенную основность катализатора можно объяснить локализацией звеньев ВИ на поверхности агрегатов со структурой ядро-оболочка, образованных термочувствительным PVI25 в условиях реакции, а способность комплекса Cu/PVI25 к рециклизации — высоким содержанием меди, координированной звеньями ВИ (координационное число 4).

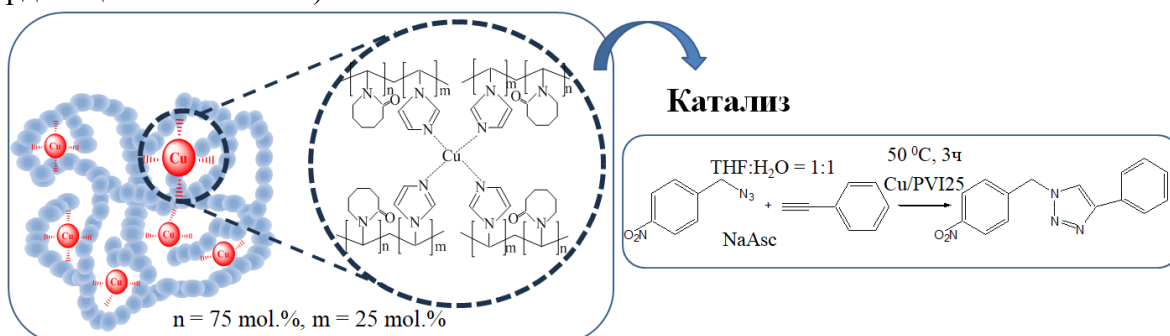


Рис. 1. Схема реакции азид-алкинового циклоприсоединения в присутствии Cu/PVI25

Ссылки

[1] Mitrofanov AY, Muraskina AV, Barabanova AI, Vorozheikina AV, Zubavichus YV, Khokhlov AR, Beletskaya IP., *Molecular Catalysis.*, **2023**, V.541, P.112915.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМОГО НЕТКАНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА С α -ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОМ

Гаспарян К.Г., Тюбаева П.М.

¹*РЭУ им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия*

²*ИБХФ имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

gasparyan20022@gmail.com

Исследование нацелено на разработку нанокompозитных материалов на основе поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) с высоким содержанием и α -трикальцийфосфата (α -ТКФ), полученных методом электроформования. Добавление α -ТКФ изменяет структуру и свойства материала, включая кристалличность, механические характеристики и химический состав. Эти результаты могут привести к созданию новых биосовместимых материалов для костной и тканевой инженерии с контролируемым высвобождением кальция в организме [1].

α -ТКФ широко используется в качестве остеоиндуктивного материала благодаря биосовместимости и пористости материала[2]. Нетканые волокнистые материалы были получены методом электроформования из растворов ПГБ с добавлением α -ТКФ в концентрациях 0%, 3%, 10%, 20% и 30%. Далее были исследованы морфологические, теплофизические, механические и химические характеристики.

Введение 3% и 10% α -ТКФ приводит к уменьшению среднего диаметра волокон, однако увеличение концентрации до 20% приводит к появлению отдельных более толстых волокон, которые вызывают значительное увеличение среднего диаметра, хотя большая масса волокон все еще остается в пределах 1,5–1,7 мкм.

α -ТКФ действует как центр кристаллизации, положительно влияя на формирование супрамолекулярной структуры нетканого волокнистого материала, что может привести к улучшению свойств материала.

Механические свойства также менялись в зависимости от концентрации добавки, при высоком содержании α -ТКФ прочность материала падает. Важно подчеркнуть, что уменьшение механических характеристик не критично для этих композитов, так как в ортодонтии требуются не столько высокие показатели прочности, сколько получить материалы с высокоразвитой структурой.

В результате был успешно разработан волокнистый нетканый материал на основе биополимерной матрицы ПГБ с высокой концентрацией наполнителя α -ТКФ. Этот композит обладает высокой биосовместимостью, биорезорбируемостью и остеоиндуктивными свойствами, что делает его идеальным для применения в регенеративной медицине, особенно в стоматологии и имплантологии.

Ссылки

[1] Pramanik S, Kharche S, More N, Ranglani D, Singh G, Kapusetti G *Eng. Regen.* **2023**, 4, 193–204.

[2] Jonitz A, Wieding J, Lochne K, Cornelsen, Seitz H, Hansmann D, Bader R *Materials* **2011**, 4, 1249–1259.

ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОГЕЛИ ДЛЯ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

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

*МГУ им М.В. Ломоносова, физический факультет
gumerov@polly.phys.msu.ru*

Микрогели – уникальные макромолекулярные объекты, представляющие собой полимерные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Они сочетают в себе свойства полимеров, твердых коллоидных частиц и поверхностно-активных веществ [1]. Современные методы синтеза позволяют получать микрогели заданного химического состава. Особый интерес представляют коллоидные сетки, содержащие различного рода каталитические группы (в том числе органокатализаторы), поскольку они, подобно полимерным мицеллам, молекулярным щеткам и сверхразветвленным полимерам, могут служить основой для систем гетерогенного и межфазного катализа [2]. В настоящей работе было изучено влияние архитектуры и состава одиночных полимерных микрогелей-катализаторов на скорость межфазной каталитической реакции на границе вода-масло методом мезоскопического компьютерного моделирования. Показано, что снижение плотности сшивки микрогеля, наличие полости в его архитектуре и увеличение ее размера, добавление в состав макромолекулы гидрофобных сомономеров, а также возрастание степени растворимости сетчатой макромолекулы в масле способствуют повышению скорости каталитической реакции за счет увеличения площади контакта вода–масло–микрогель и числа контактов реагентов и каталитических групп. Однако в случае амфифильных и растворимых в обеих фазах микрогелей ускорение реакции сдерживается низкой скоростью диффузии реагентов и быстрым уменьшением концентрации реагентов в окрестности каталитических центров. Полученные результаты показывают высокий практический потенциал применения коллоидных сеток для повышения эффективности межфазных каталитических процессов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-30013. Моделирование было проведено на суперкомпьютере “Ломоносов-2”.

Ссылки

- [1] Anakhov MV, Gumerov RA, Potemkin II, *Mendeleev Commun.*, **2020**, V.30, P.555.
- [2] Kleinschmidt D, Nothdurft K, Anakhov MV, Meyer AA, Mork M., Gumerov RA, Potemkin II, Richtering W, Pich A., *Mater. Adv.*, **2020**, V. 1, P. 2983.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ДЕНДРИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ КАРБОСИЛАНОВЫХ СИСТЕМ

Катаржина Е. Ю., Игнатъева Г. М., Музафаров А. М.

Институт синтетических полимерных материалов РАН

Лаборатория синтеза элементоорганических полимеров.

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.

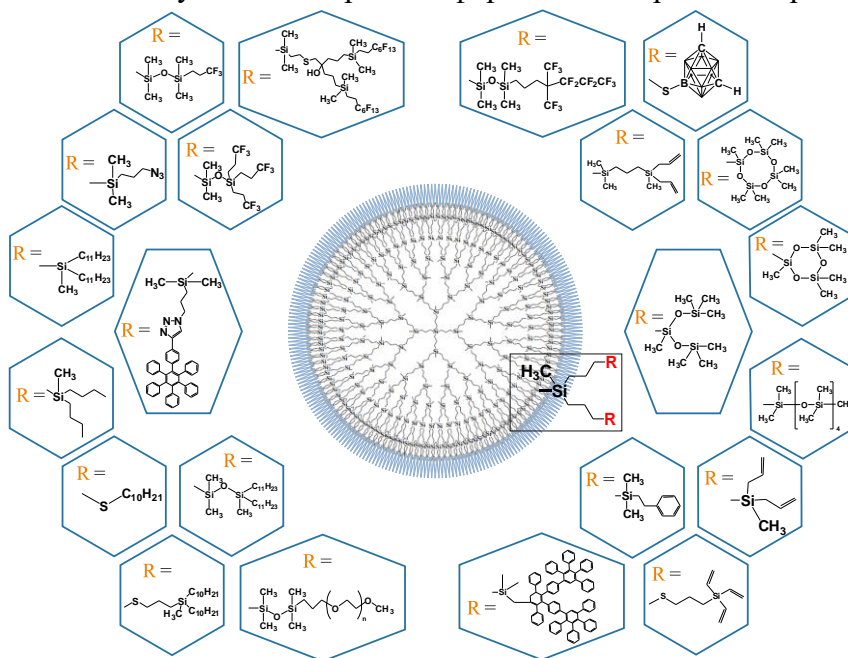


Рис. 1. Схематическое изображение карбосилановых дендримеров высоких генераций с различной структурой внешнего слоя

Благодарность

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

РАСТВОРЫ ГИБРИДНЫХ МИЦЕЛЛ ОЛЕАТА КАЛИЯ, АРМИРОВАННЫХ ПОЛИ(4-ВИНИЛПИРИДИНОМ), КАК ЗАГУСТИТЕЛИ И ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫЕ ПРИСАДКИ

Квятковский А.Л.¹, Молчанов В.С.¹, Куклин А.И.², Филиппова О.Е.¹

¹*МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

²*ОИЯИ, г. Дубна*

kvyatkovskij@physics.msu.ru

При самоорганизации амфифильных молекул ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных солевых растворах образуются червеобразные мицеллы, определяемое балансом гидрофобного притяжения гидрофобных «хвостов» и электростатическим отталкиванием одноименно заряженных гидрофильных «головок» молекул ПАВ. В полуразбавленных растворах такие мицеллы, аналогично макромолекулам полимеров, переплетаются с образованием физической сетки зацеплений. Поэтому полуразбавленные растворы ПАВ, также, как и растворы полимеров, используют в добыче и транспортировке нефти.

В нефтедобыче они применяются в качестве загустителей в жидкости для гидроразрыва нефтеносного пласта (ГРП) для удержания пропанта в процессе освоения скважины. Ранее было показано, что мицеллы ПАВ разрушаются при взаимодействии с углеводородом, что вызывает самопроизвольное падение вязкости жидкости для ГРП до вязкости воды и позволяет нефти из трещин в пласте свободно поступать к скважине. В случае ГРП-жидкостей на основе полимеров (например, гуара и полиакриламида) в скважину закачиваются специальные вещества- деструкторы, которые разрушают ковалентные связи в макромолекулах. В случае червеобразных мицелл ПАВ их применения не требуются.

Для снижения энергозатрат при транспорте нефти по трубам используют материалы, сглаживающие пульсации давления, возникающие при взаимодействии потока со стенками трубы и вызывающие турбулентность, т.н. противотурбулентные присадки. В отличие от полимеров, применение присадок на основе чувствительных к углеводородам червеобразных мицелл ПАВ, напротив, является малоэффективным.

Поэтому необходимы новые наноматериалы, которые могли бы одновременно использоваться, как загуститель в процессе ГРП, в отсутствие деструктора, так и при транспорте нефти по трубопроводу, в качестве противотурбулентной присадки. Такими материалами могут стать недавно полученные гибридные мицеллы ПАВ олеата калия, армированные макромолекулами полимера поли(4-винилпиридина). Данная работа посвящена экспериментальному изучению внутренней структуры и свойств таких гибридных мицелл несколькими комплементарными методами.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-73-30013).

РАЗРАБОТКА ДИАГНОСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЧЕВИНЫ НА БАЗЕ ИНКАПСУЛИРОВАННОЙ УРЕАЗЫ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИНЫ

Ким А.Л., Мусин Е.В., Дубровский А.В., Тихоненко С.А.

ФГБУН ИТЭБ РАН

Лаборатория роста клеток и тканей

kimerzent@gmail.com

В работе Сухорукова Б.И. с соавторами была показана возможность создания диагностической системы на основе ферментов инкапсулированных в полиэлектролитные микрокапсулы [1]. Подобные диагностические системы могут быть использованы многократно, инкапсулированный белок не подвержен воздействию протеолитических ферментов и сохраняет свою активность на протяжении длительного времени [2]. Но несмотря на эти преимущества, главным недостатком является трудоемкость его извлечение его из анализируемой среды.

Цель работы разработать многоцветную диагностическую систему для определения концентрации мочевины на основе иммобилизованной на пластине инкапсулированной уреазы со спектрофотометрическим методом регистрации и продемонстрировать возможность ее практического применения.

Диагностическую пластину получали путем нанесения полиэтиленimina (ПЭИ) на кварцевую пластину с последующей поочередной адсорбцией противоположно заряженных полиэлектролитов полистиролсульфоната (ПСС) и полиаллиламина (ПАА) до образования полиэлектролитного комплекса - (ПЭИ/ПСС/ПАА/ПСС). На полученный полиэлектролитный комплекс закрепили полиэлектролитные микрокапсулы (ПМК) состава (ПСС/ПАА)₂ с инкапсулированной уреазой. Данные ПМК получали путем поочередной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов ПСС и ПАА на составных микросферолитах СаСО₃-уреазы, используемых в качестве ядра, которые затем растворяли в 0,2 М ЭДТА.

В результате было показано, что разработанная диагностическая пластина позволяет определить концентрацию мочевины в диапазоне от 2 до 50 ммоль/л, с линейным диапазоном от 3 до 40 ммоль/л; при этом коэффициент вариации не превышает 7%. Также было показано, что диагностическая пластина может быть использована многократно (до 60 раз) при коэффициенте вариации не более 9,6 %. Кроме того, было проведено определение мочевины в плазме крови как с помощью стандартного метода со свободным ферментом, так и с помощью диагностической пластины. Полученные результаты отличались не более чем на 4,26%, что подтверждает возможность использовать диагностическую пластину для определения концентрации мочевины в плазме крови.

Ссылки

[1] Сухоруков Б.И., Тихоненко С.А., Сабурова Е.А., Дубровский А.В., Дыбовская, Ю.Н. Шабарчина Л.И., Биофизика. **2007**, Т. 6, С. 1041–1048.

[2] Сабурова Е.А., Тихоненко С.А., Дыбовская Ю.Н., Сухоруков Б.И. Изменения активности и структуры уреазы при взаимодействии с полиэлектролитами, ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, **2008**, Т. 3, С. 554–561.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ПОЛИАМФОЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП

Китина П.В.^{1,2}, Глаголева А.А.², Василевская В.В.²

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии*

² *Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН
Лаборатория компьютерного моделирования макромолекул
kit.reg96@gmail.com*

Полиамфолитами называются макромолекулы, содержащие как катионные, так и анионные повторяющиеся звенья. Они часто рассматриваются как синтетические аналоги белков, что делает их перспективными для различных биомедицинских приложений. При этом структура и, следовательно, свойства растворов полиамфолитов определяются распределением заряженных звеньев в их молекулах, поэтому изучение их конформационного и фазового поведения в растворе представляет значительный интерес.

В данной работе путем молекулярно-динамического компьютерного моделирования было проведено исследование процессов образования различных микроструктур в разбавленных растворах полиамфолитов в зависимости от количества и распределения заряженных групп.

Было показано, что в разбавленных растворах полиамфолитов с чередующимся распределением зарядов молекулы полиамфолитов имеют развернутую конформацию, в то время как в случае блочного распределения зарядов при увеличении размера блока происходит переход развернутой конформации в компактную глобулярную, характеризующуюся рыхлой пористой структурой (рис. 1). Для подтверждения образования компактной структуры были определены зависимость радиуса инерции от размера блока и зависимость расстояний между концами сегмента цепи от контурной длины этого сегмента.

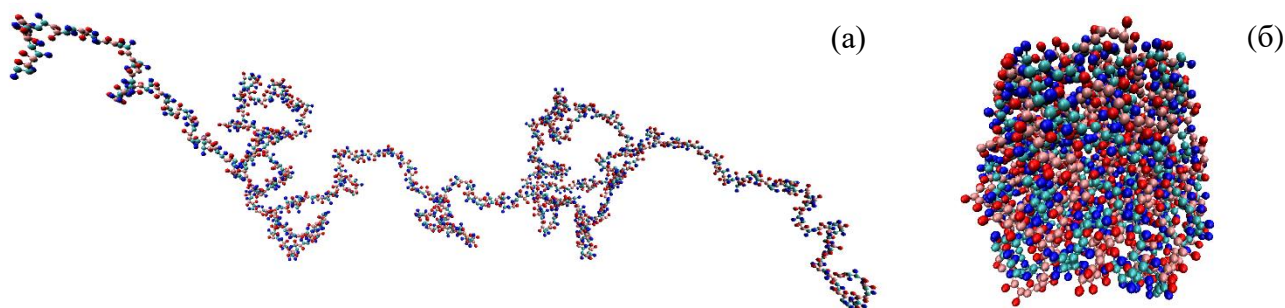


Рис. 1. Полиамфолиты с блоками длиной 2 (а) и 512 (б) звеньев при длине цепи 1024 звена

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20104-П). В работе использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра МГУ имени М.В.Ломоносова [1].

Ссылки

[1] Voevodin V, Antonov A, Nikitenko D et al, Supercomputing Frontiers and Innovations, **2019**, V.6(2), P 4–11.

Математическое моделирование гидролитической деградации скаффолдов на основе полилактида

Князев Н.В.^{1,2}, Хмелевский А.А.^{1,2}, Крупнин А.Е.¹, Побежимов В.В.¹, Ступников А.А.¹

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

²Московский физико-технический институт

knyazev.200013@gmail.com

Медицинские изделия на основе биоразлагаемых полимеров, таких как полилактид, играют важную роль в современной регенеративной медицине. Благодаря биосовместимости и способности разлагаться в организме они способны заменить традиционные материалы, такие как металл, керамика и биостекло. С использованием полилактида можно создавать скаффолды – изделия, служащие каркасом для роста клеток. Они могут имплантироваться в организм пациента и поддерживать регенерацию тканей, в процессе которой постепенно разлагаются, замещаясь новыми клетками. Данный метод позволяет избежать повторного хирургического вмешательства. Изучению деградации медицинских изделий на основе полимерного материала уделяется особое внимание, так как она влияет на процесс восстановления организма [1].

Разложение полилактида протекает преимущественно посредством гидролиза эфирных связей, в процессе которого образуется молочная кислота, естественный метаболит. На кинетику биodeградации оказывают влияние многие факторы: температура и pH окружающей среды, доступность кислорода, молекулярная масса и степень кристалличности полимерного материала, структура готового изделия, влияние автокатализа [2]. Чтобы прогнозировать поведение имплантата в организме человека и оптимизировать структуру и свойства медицинского изделия активно применяются математические модели. Разные подходы к моделированию процессов могут учитывать различные факторы и допущения, и выбор подхода зависит от конкретной задачи и требований к модели. Например, некоторые модели могут учитывать только химические реакции, в то время как другие могут учитывать также физические процессы, такие как диффузия. Кроме того, модели могут отличаться по степени детализации и сложности.

Целью данного исследования является изучение влияния структуры скаффолдов на протекание процесса ускоренной деградации изделий на основе полилактида. Полученные экспериментальные данные были использованы для построения математических моделей, прогнозирующих биodeградацию медицинских изделий. Скаффолды с тремя различными архитектурами были изготовлены с использованием 3D печати, исследование гидролитической деструкции проводилось *in situ* при температуре 55 °C. Оценка изменения свойств полимерного материала проводилась методами гельпроникающей хроматографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Ссылки

[1] Hosseini FS, Nair LS, Laurencin CT. Inductive Materials for Regenerative Engineering. *J Dent Res.* 2021 Sep;100(10):1011-1019. doi: 10.1177/00220345211010436. Epub 2021 Apr 27. PMID: 33906507; PMCID: PMC8504858.

[2] Rodriguez, E. J., Marcos, B., & Huneault, M. A. (2016). Hydrolysis of polylactide in aqueous media. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(44). doi:10.1002/app.44152

НАНОРАЗМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРФИРИНОВЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Коблов И.В.^{1,2}, Каскех В.²

¹*Белорусский государственный университет (физический факультет)*

²*Международный государственный экологический институт им. А.Д. Сахарова БГУ*
iv.kablov@gmail.com

Применение полимерных систем для введения лекарств позволяет повысить их биодоступность, снизить токсичность. При использовании полимерных носителей скорость диссоциации молекул лекарственных соединений из состава комплексов является фактором, активно влияющим на фармакокинетику и фармакодинамику лекарственного препарата [1]. Циклические полисахариды, циклодекстрины (ЦД) широко используются при разработке фармакологических форм лекарственных средств. Образование комплексов включения с ЦД увеличивает растворимость и время циркуляции молекул лекарственного препарата [2]. Однако из-за крайне малого времени жизни комплексов молекулы лекарства после введения быстро диссоциируют и связываются с компонентами крови. Одним из способов, позволяющим увеличить время нахождения препарата в комплексе с носителем, является использование полимерных производных ЦД, в которых молекулы лекарств могут формировать комплексы включения одновременно с несколькими циклодекстриновыми звеньями [3].

Цель данной работы – сравнение равновесных и кинетических характеристик процессов взаимодействия мезо-тетрагидроксибензилхлорина (Темопорфина), фотосенсибилизатора (ФС), используемого при фотодинамической терапии с мономерными и с полимерными производными β -ЦД. В работе использовались метил- β -циклодекстрин (М- β -ЦД), полимер карбоксиметил- β -циклодекстрина (КМ- β -ЦДПР) и полимер β -циклодекстрина (β -ЦДПР). Для измерения характеристик равновесного связывания и скорости диссоциации молекул Темопорфина использовали специально разработанные методы, основанные на анализе особенностей спектров возбуждения флуоресценции ФС в составе комплексов с различными биологическими структурами.

Полученные результаты показывают, что исследуемый ФС эффективно связывается как с мономерным, так и с полимерными производными ЦД. Установлено, что сродство ФС к М- β -ЦД выше, чем к КМ- β -ЦДПР и β -ЦДПР. При этом скорость диссоциации ФС из комплексов с мономерным ЦД в десятки раз превышает аналогичный параметр для полимеров.

Полученные результаты показывают, что использование полимерных производных ЦД для введения в организм лекарственных препаратов позволяет повысить роль носителя в контроле процессов биораспределения в организме.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция-2025» (задание 3.03.7.2) и ГПНИ «Биотехнологии-2» (задание 1.4.6).

Ссылки

[1] Yakavets I, Millard M, Zorin V, [et al.], *J. Control. Release*, **2019**, V. 304, P. 268-287.

[2] Yankovsky I, Bastien E, Yakavets I, [et al.], *Eur J Pharm Sci.*, **2016**, V. 92, P.172-182.

[3] Liu Z, Ye L, Xi J, Wang J, Zeng-guo Feng, *Progress in Polymer Science*, **2021**, V. 118, p. 24.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЛИНЕЙНЫМИ ПОЛИАНИОНАМИ

Крюкова Д.Е.¹, Спиридонов В.В.²

¹*Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова*

²*Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: 1dkryukova@mail.ru

Гидрофильные магнитные микрогели являются перспективными системами для биомедицинских применений в качестве контейнеров для адресной доставки лекарств. Однако введение магнитных наночастиц сопровождается понижением емкости загрузки микроконтейнеров, что обуславливает необходимость дополнительной функционализации микрогелей. Для решения указанной проблемы в работе проведена модификация магнитных микрогелей на основе гиалуроната натрия линейными полиакрилатами (ПА).

В работе был синтезирован образец магниточувствительного микрогеля на основе гиалуроната натрия в качестве матрицы, стабилизирующей магнитные наночастицы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в количестве 17,9 % вес. К полученному микрогелю добавляли водные растворы линейных ПА с молекулярными массами, составлявшими от 2,1 до 15 кДа. Модифицированные образцы высушивали лиофильно.

Полученные системы были изучены методами динамического рассеяния света, лазерного микроэлектрофореза, ИК-спектроскопии, турбидиметрического титрования, РФА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, магнитометрии, спектроскопии кругового дихроизма. Установлено встраивание всех добавленных полианионов в магнитный микрогель. Определено количество карбоксилатных групп на поверхности частиц микрогелей. Показано, что встраивание ПА в микрогель приводит к значительной дополнительной функционализации частиц нанокомпозитов. Установлено, что эффективный размер частиц магнитной фазы в модифицированных системах увеличивается по сравнению с исходным микрогелем, что свидетельствует о кластеризации наночастиц маггемита, обусловленной их взаимодействием с ПА. Обнаружено, что магнитные характеристики значительно изменяются при модификации нанокомпозита полианионами. Изучены конформационные изменения гиалуроната натрия при модификации магнитного микрогеля. Продемонстрированы закономерности ферментативного распада полученных микрогелей под действием гиалуронидазы.

Благодарности

Алехиной Ю.А., н.с., МГУ им. М.В. Ломоносова, Перову Н.С., д-р физ.-мат. наук, зав. каф., физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кнотько А.В., д-р хим. наук, проф., факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Теплоноговой М.А., асп. 3 г/о, факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Олейникову И.П., н.с., Научно-исследовательский институт физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского, МГУ им. М.В. Ломоносова. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-12-00125). Исследования проводились в том числе с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖИВАНИЯ НА ФОРМУ МИЦЕЛЛ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ БРОМИДА И ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Кузнецов И.А., Квятковский А.Л., Филиппова О.Е.

*Физический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Лаборатория ассоциирующих полимеров и коллоидных систем
e-mail: kvyatkovskij@physics.msu.ru*

Интерес ученых к поверхностно-активным веществам (ПАВ) вызван способностью их молекул образовывать в водных растворах агрегаты, называемые мицеллами. В литературе [1] наблюдали мицеллы различной формы: сферические, цилиндрические, везикулы, ламеллы и т.д. Везикула является одним из основных типов агрегатов и представляет собой замкнутый бислой из молекул ПАВ. Согласно литературе [2], везикулы ПАВ используются в косметологии и медицине, а также в качестве модельной системы, для изучения свойств биологических мембран. При этом форма и размер мицелл ПАВ могут зависеть от общей концентрации ПАВ в растворе и времени выдерживания [3].

Целью данного исследования является экспериментальное изучение влияния концентрации ПАВ и времени выдерживания на везикулы, образованные молекулами цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) и додецилбензолсульфоната натрия (ДБСН). В полученных водных растворах наблюдалось самопроизвольное (без ультразвуковой обработки или экструзии) образование крупных везикул.

Форму объектов в растворах ЦТАБ и ДБСН исследовали несколькими комплементарными экспериментальными методами: малоугловым рассеянием рентгеновских лучей, динамическим рассеянием видимого света и просвечивающей электронной микроскопией. Было показано, что в растворах образовывались объекты различной формы: сферические мицеллы, везикулы и агрегаты. Сферические мицеллы и агрегаты формировались в растворах при высоких концентрациях ЦТАБ и ДБСН. Агрегация везикул усиливалась по мере увеличением общей концентрации ПАВ и, предположительно, была вызвана π -анионным притяжением молекул ДБСН. С течением времени форма агрегаты, имевшие форму бластул, объединялись и образовывали перфорированную ламель, что приводило к фазовому разделению раствора.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-73-30013).

Ссылки

- [1] Israelachvili JN, *Intermolecular and Surface Forces*, **2015**.
- [2] Bergström LM, Skoglund S, Edwards K, Eriksson J, Grillo I, *Langmuir*, **2014**, V. 30, P. 3928-3938.
- [3] Kaler EW, Murthy AK, Rodriguez BE, Zasadzinski JAN, *Science*, **1989**, V. 245, P. 1371-1374.

Ускоренные испытания стабильности свойств хирургических шовных материалов на основе биodeградируемых и небiodeградируемых полимеров

***Ленкова К.А.¹, Матренина А.В.¹, Жаворонок Е.С.¹, Винокурова Т.И.²,
Легонькова О.А.², Завитаева А.А.², Сенчихин И.Н.³, Кедик С.А.¹***

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»», Россия, 119571, Москва, пр-т Вернадского, д. 86*

²*ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр хирургии им. А.В. Вишневского» Минздрава России, Россия, 117997, Москва, ул. Большая Серпуховская, д. 27*

³*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, к.4*

E-mail: lenckovac@yandex.ru

Полимерные шовные материалы широко применяются для сшивания биологических тканей и остановки кровотечений при оперативном вмешательстве. Однако известно, что при длительном хранении шовного материала в нем протекают процессы старения, что приводит к изменению физико-химических характеристик и ухудшению механических свойств. Для обеспечения безопасности использования хирургических материалов в медицинской практике требуется подтверждение сохранения ими своих функциональных свойств в течение всего срока годности, заявленного производителем (обычно – трехлетний срок). Соответствующие исследования заметно замедляют процессы сертификации и регистрации шовных материалов. В связи с этим, целью данного исследования является разработка нового метода ускоренных испытаний, позволяющего сократить сроки подтверждения показателей качества хирургического изделия.

Сравнительные исследования проводили с использованием рассасывающихся шовных нитей на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA 90:10) и нерассасывающихся нитей на основе полиамида, полиэфира и шелка. Нити были исследованы методами: дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC Q-100, TA Instruments), гелепроникающей хроматографии (Gilson), ИК-фурье спектроскопии (IRSpirit), оптической микроскопии (XSP-107E ApexLab) и деформационно-прочностного анализа (INSTRON 6021, Instron). На основании предварительных результатов, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, был определен допустимый температурный интервал ускоренных испытаний и, согласно методике ASTM F1980-16, рассчитаны основные режимы в пересчете на 3 года в естественных условиях.

В результате исследований для рассасывающихся нитей выявлено значительное изменение температур стеклования, кристаллизации и плавления, а также механических свойств (прочность, удлинение при разрыве) без заметного изменения их внешнего вида. При этом образцы, выдержанные при температуре 60-70 °С имеют слишком низкую прочность и не соответствуют требованиям ГОСТ 6611.2. Таким образом, верхним температурным пределом для реализации ускоренных испытаний таких нитей является температура 50 °С. По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии предложена экспресс-методика определения температурного предела, которая в применении к нерассасывающимся нитям дает значительно более высокие температуры (вплоть до 90 °С и выше).

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РАЗМЕРОВ ПОЛИКАТИОНА И ПОЛИАНИОНА В СОСТАВЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА ИХ БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Локова А.Ю., Панова И.Г., Лойко Н.Г., Николаев Ю.А., Ярославов А.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра ВМС
nasta906@rambler.ru*

Для борьбы с бактериальными инфекциями широко используются полиэлектролиты (ПЭ), несущие положительный заряд. Биоцидные поликатионы инактивируют бактерии, разрушая клеточные мембраны из-за электростатического взаимодействия с отрицательно заряженными микроорганизмами. В последнее время в качестве антимикробных препаратов все большее внимание привлекают катионные интерполиэлектролитные комплексы (кИПЭК), индивидуальные соединения, образующиеся при взаимодействии противоположно заряженных ПЭ в условиях мольного избытка нативного поликатиона. Однако, эффективность антимикробного действия ИПЭК, решительным образом зависящая от структуры макромолекул, изучена недостаточно. В работе исследованы особенности связывания кИПЭК на основе поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) со степенью полимеризации, $P_n=2900$, и полиакрилата натрия с $P_n=85$ и $P_n=2660$ с модельными липидными везикулами, липосомами. Полученные данные сопоставлены с их активностью по отношению к грамотрицательным бактериям, *Pseudomonas aeruginosa* 4.8.1.

Показано, что положительно заряженные ИПЭК, сформированные короткоцепным полианионом, при взаимодействии с анионными липосомами диссоциируют на исходные составляющие, и с липосомами связывается свободный поликатион. кИПЭК, в состав которых входит длинноцепочечный полианион, связываются с липосомами как единой целое. Диссоциирующие кИПЭК на основе короткоцепного полианиона проявляют антимикробную активность, сравнимую с нативным поликатионом; стабильные ИПЭК на основе длинноцепочечного полианиона, с частично нейтрализованным зарядом, обладали меньшей антимикробной активностью. Эти результаты указывают на важную роль соотношения размеров цепочек полимеров, формирующих поликомплекс, при взаимодействии ИПЭК с биологическими мембранами, и влияния ИПЭК на функционирование клеток.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00124).

ИОННО-СШИТЫЕ МИКРОГЕЛИ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ ДОКСОРУБИЦИНОМ: СТРУКТУРА, КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНОГО РАСПАДА И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ

Лукманова А.Р.¹, Спиридонов В.В.²

¹*МГУ им.М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах*

²*МГУ им.М.В.Ломоносова, химический факультет*

lukmanovaalina@mail.ru

Одной из задач современной фармакологии является создание систем для контролируемой доставки и высвобождения лекарственных препаратов. Имобилизация лекарственного средства позволяет сконцентрировать биологически активные молекулы в малом объеме. Эта задача может быть решена с помощью контейнеров, способных контролируемо разрушаться под действием ферментов. Полисахарид альгинат натрия является перспективным кандидатом для создания таких контейнеров. Анионные полимеры представляют особый интерес из-за их способности электростатически связывать различные катионные биологически активные вещества. Поливалентные катионы действуют как сшивающие агенты, вызывая образование наноразмерных ионно-сшитых гидрогелей. Целью данной работы является синтез нанокompозитов на основе альгината натрия, исследование их ферментативной устойчивости под действием специфического (альгинат-лиаза) и неспецифического (гиалуронидаза) ферментов, а также инкапсулирование полученных контейнеров противоопухолевым антибиотиком доксорубицином (Dox) и изучение цитотоксичности гидрогелей, нагруженных Dox.

Гидрогели синтезировали путем электростатического сшивания альгината натрия с катионами Ca^{2+} в трех разных соотношениях звена альгината к сшивающему агенту: 15÷1, 10÷1 и 7÷1. Были изучены электрофоретическая подвижность частиц, гидродинамический диаметр и молекулярная масса гидрогелей, полученные с использованием динамического светорассеяния и статического светорассеяния соответственно. Действие ферментов, приводящих к распаду синтезированных нанокompозитов было изучено в физиологической среде методом динамического рассеяния света.

Биологическую активность Dox-загруженных тройных гидрогелей тестировали в отношении трех клеточных линий: HCT116, аденокарциномы молочной железы человека MCF-7 и hTERT-иммортализованных фибробластов. Цитотоксичность тройных гидрогелей и свободного Dox оценивали в экспериментах *in vitro* с использованием стандартного МТТ-теста.

Таким образом, сшивка альгината натрия катионами Ca^{2+} в водном растворе приводит к гидрогелям Ca^{2+} -Alg, которые распадаются в физиологической среде под действием ферментов. Кроме того, гидрогели могут включать катионный противоопухолевый антибиотик Dox. Докс-содержащие гидрогели сохраняли или даже снижали свою токсичность по отношению к опухолевым и здоровым клеткам. Результаты работы могут быть использованы для конструирования контейнеров с целью инкапсуляции и доставки лекарств, а также контроля их взаимодействия с клетками.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИ-L-АРГИНИНА И ДЕКСТРАН СУЛЬФАТА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ

Михеев А.В.¹, Бирюкова Д.Д.¹, Ефремов Ю.М.², Фролова А.А.², Букреева Т.В.¹, Трушина Д.Б.^{1,2}

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Первый Московский Государственный Медицинский Университет им. И.М. Сеченова
mikheev.av16@physics.msu.ru

Разработка систем, позволяющих адресно доставлять различные функциональные вещества к очагу поражения, в настоящее время является одним из важнейших направлений научных исследований. Такие высокоспецифичные системы способны повышать эффективность терапии, воздействуя непосредственно в самой области локализации патологии и сохраняя физиологически здоровые ткани. В качестве одной из таких перспективных систем можно выделить полиэлектролитные микрокапсулы (ПЭК), формируемые методом послойной адсорбции полиэлектролитов на поверхности коллоидных частиц [1]. Благодаря возможности регулирования размера и проницаемости капсул и адаптирования их к разного рода условиям, ПЭК являются одними из многообещающих систем для биомедицинских применений.

От механических свойств капсул напрямую зависит их интернализация клетками, поведение в организме и, как следствие, эффективность доставки препаратов [2]. Значительное влияние на механические свойства могут оказывать молекулярные массы полимеров в оболочке капсул. В связи с этим целью данной работы было установление влияния молекулярных масс полиэлектролитов на модуль Юнга капсул, загрузку и высвобождение противоракового препарата доксорубина.

В рамках данного исследования синтезированы частицы карбоната кальция CaCO_3 в модификации ватерита и на их основе сформированы микрокапсулы из полиэлектролитов поли-L-аргинина (ПАрг) и декстран сульфата (ДС) с молекулярными массами 5-15, 15-70, >70 кДа и 9-20, 40, 500 кДа, соответственно. Структура оболочек – (ПАрг/ДС)₃. Полученные образцы охарактеризованы методами электрофоретического и динамического рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии. С помощью атомно-силовой микроскопии измерены значения эффективного модуля Юнга ПЭК и показано, что при увеличении масс ПАрг и ДС происходит его уменьшение. Методом физической сорбции ПЭК загружены доксорубином. Показано, что при постоянной массе ДС масса загруженного доксорубина увеличивается при увеличении молекулярной массы ПАрг. Продемонстрировано, что увеличение молекулярной массы обоих полиэлектролитов приводит к более пролонгированному высвобождению биологически активного вещества.

Таким образом, показано, что механические свойства ПЭК, их загрузочная емкость, а также профиль высвобождения доксорубина напрямую зависят от молекулярных масс полиэлектролитов, из которых они сформированы.

Ссылки

[1] Sukhorukov GB, Donath E, Davis S, Lichtenfeld H, Caruso F, Popov VI, Möhwald H, *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, V.9, P.759-767.

[2] Lulevich VV, Nordschild S, Vinogradova OI, *Macromolecules*, **2004**, V.37, P.7736-7741.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ОТ ВРЕМЕНИ ОТЖИГА

Непомнящих В.В., Лебедев О.В., Голубев Е.К., Озерин А.Н.

*ИСПМ РАН, г. Москва
v.nepomnyashchikh@ispm.ru*

Многофазные полимерные системы при переработке могут находиться в состоянии расплава, подобное состояние может являться неравновесным. Установление фазового равновесия для полимерных композитов, модифицированных функциональным наноразмерным наполнителем, требует некоторого времени, а также может сопровождаться изменением функциональных характеристик.

Системы полимер-наполнитель в состоянии расплава может сохраняться непрерывность системы с изменением характерных размеров полимерной фазы при различном времени отжига [1]. Во время отжига полимерного композита на его поверхности может формироваться некоторый насыщенный наночастицами слой за счет эффекта миграции наполнителя к поверхности, тем самым влияя на функциональные характеристики композитного материала [2]. Так, например, для систем, наполненных электропроводящими наночастицами, не выдержанных продолжительное время в состоянии расплава, проводимость может быть слишком низкой, чтобы ее можно было обнаружить во всем диапазоне концентраций. В то время как после длительного отжига такого же композита наблюдается увеличение электропроводности, причем чем дольше система находится в состоянии расплава, тем при меньшей концентрации наполнителя наблюдается увеличение электропроводности.

Целью данной работы являлась формулировка основных научных представлений об миграции наночастиц к поверхности полимерного композитного материала, за счет проведения исследований трибологических свойств двухкомпонентных систем от времени выдержки в состоянии расплава. В качестве объектов исследования использовали особый тип углеродного наполнителя – наноалмазную шихту детонационного синтеза, полученную при детонации взрывчатых веществ различного типа. Используемые порошки наполнителя отличались исключительно соотношением содержания графитовой и наноалмазной фаз. Было выявлена возможность контролировать трибологические характеристики двухфазной полимерной системы за счет времени выдержки полимерного композита в состоянии расплава.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01269

Ссылки

[1] X. Zhang, T. Wada, P. Chammingkwan et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2019** V.126, P.105602

[2] Lebedev O. V, Goncharuk G.P., Ozerin A.N. *Polymers (Basel)*. **2021** V.13, P. 1030

Получение двойных биоразлагаемых сеток с требуемыми функциональными свойствами для 3D печати

Оспенников А.С., Филиппова О.Е.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет
e-mail_ospennikov@polly.phys.msu.ru*

Гидрогели являются уникальными «мягкими» материалами с целым рядом ценных функциональных свойств. В частности, они являются сильно восприимчивыми системами, способными контролируемо реагировать на различные внешние воздействия. Перспективным способом получения гидрогелей требуемой формы является 3D-печать. Применять ее к гидрогелям начали только в последние годы, при этом предпочтительно используют послойную экструзионную печать. Чернила для такой печати должны обладать рядом необходимых реологических свойств: уменьшать вязкость при течении; обладать высокой вязкостью и пределом текучести; быстрое сшивание полимерных цепей в сетку. Существует уже достаточно много работ по 3D-печати гелей, содержащих одну полимерную сетку. Однако печать такими гелями имеет существенные ограничения: растворы после экструзии обладают недостаточными вязкоупругими свойствами; напечатанные материалы характеризуются низкой механической прочностью. Для преодоления этих проблем может быть использован такой способ повышения механической прочности гелей, как создание двойных полимерных сеток. Двойные сетки по своей структуре представляют собой взаимопроникающие полимерные сетки, однако они кардинально отличаются от «обычных» взаимопроникающих сеток тем, что две сетки в их составе должны иметь сильно отличающиеся свойства: первая сетка – сильно сшитая и жесткая, а вторая – слабо сшитая и образованная гибким полимером.

В работе в качестве мягкой сетки будет выступать сетка гидроксипропилгуара (ГПГ), а в качестве сетки жесткой, разрывающейся и рекомбинирующейся будет выступать нанокристаллы целлюлозы. Целлюлоза благодаря своим привлекательным характеристикам используется в качестве армирующих агентов для широкого спектра применения в нанокompозитах, тканевой инженерии. В гидрогелях технология армирования играет ключевую роль. Целлюлоза способна взаимодействовать с водорастворимыми полимерами, образуя дополнительные сшивки между ними упрочняя полимерную сетку. Поскольку нанокристаллическая сетка будет самособирающейся, она позволит сохранить реологические свойства, необходимые для 3D-печати. В ходе исследования показано, что при сшивании нанокристаллов целлюлозы ионами кальция, кальций образует «лабильные» динамические сшивки, в отличие от ионов трехвалентного железа. Удалось получить сетку сшитого гидроксипропил гуара метакрилизованного (ГПГ-МА), внутри которой находится сетка из сшитых нанокристаллов целлюлозы, что приводит к упрочнению сшитых гелей – увеличению модуля упругости, напряжения и деформации при разрыве. Были напечатаны простейшие объекты на 3D принтере с использованием полученных биочернил с разрешением около 0,9 мм

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00177).

Комплексы на основе поливинилового спирта и сополимера натриевых солей стиролсульфоновой и малеиновой кислот в водных растворах

Оченков Д.Е. Пышкина О.А Литманович Е.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова
Лаборатория полиэлектролитов и биополимеров
dmitrijocenkov@gmail.com*

В работе методами статического и динамического светорассеяния и капиллярной вискозиметрии изучено взаимодействие между поливиниловым спиртом (ПВС) и сополимером натриевых солей стиролсульфоновой и малеиновой кислот (ПССМNa) в водных растворах в широком концентрационном интервале.

Показано, что между полимерными компонентами (ПВС и ПССМNa) происходит формирование комплексов как в разбавленных, так и в полуразбавленных растворах. Наиболее вероятный механизм взаимодействия - образование межцепных водородных связей между атомом водорода гидроксильной группы ПВС и атомом кислорода сульфогруппы и/или карбоксильной группы в составе ПССМNa. В разбавленных растворах комплексообразование сопровождается компактизацией клубков ПВС. Взаимодействие полимерных компонентов приводит к изменению границ концентрационных режимов растворов ПВС: в присутствии сополимера концентрация кроссовера ПВС C^* возрастает, а концентрация образования сетки зацеплений C_e уменьшается. В результате в растворах комплексов исчезает полуразбавленный режим без зацеплений. В полуразбавленном режиме образование комплекса с сополимером приводит к дополнительному структурированию раствора за счет связывания соседних макромолекул ПВС цепочками сополимера.

Зависимость вязкости от соотношения компонентов соответствует совместимой смеси полимеров в общем растворителе, что обосновывает перспективность использования смесей ПВС – ПССМNa для создания пленкообразующих композиций на их основе.

Благодарность

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

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ В ТЕРАПИИ РАКА

В.В. Поцелеев^{1,2}, Е.С. Трофимчук¹, С.А. Успенский²

¹*Московский Государственный Университет, Химический факультет*

²*Институт синтетических полимерных материалов РАН*

e-mail: vladislav.potselev@chemistry.msu.ru

В современной медицине актуальной проблемой является разработка материалов, которые содержат лекарство и способны выделять его в организме в течение определенного времени. Эти материалы должны быть безопасными для организма, совместимыми с живыми тканями, биоразлагаемыми и биоактивными. Примером такого материала является биоразлагаемый полимер полилактид (ПЛ).

Метод крейзинга используется для получения нанопористых материалов из полимеров. [1] Эти материалы могут быть заполнены различными добавками, такими как фосфаты кальция, антисептики (например, бриллиантовый зеленый) или другие низкомолекулярные соединения. Крейзинг заключается в одноосной деформации полимерного материала в присутствии активного растворителя (например, водно-этанольных растворов в случае полилактида) и приводит к образованию структуры высокой пористости (приблизительно 40% объемных процентов) с пораами размером около 15-20 нм.

Цель данной работы заключалась в разработке методики создания биоактивных нанокompозитных материалов на основе полилактида и различных добавок (фосфаты кальция и магния, бриллиантовый зеленый, соединения золота) и изучении полученных композитов с использованием методов электронной микроскопии, спектроскопии и других. Также в исследовании изучается скорость высвобождения перечисленных добавок из нанокompозитов. Такие материалы могут иметь применение в антибактериальных саморассасывающихся шовных материалах, носителях для лекарственных препаратов, включая фотон-захватную терапию.

Благодарность

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

Ссылки

[1]. Trofimchuk E, *Mend Comm*, 2020, V. 30, P 171-173

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНО СШИТЫХ СУПЕРМАКРОПОРИСТЫХ КРИОГЕЛЕЙ ХИТОЗАНА И КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА

Привар Ю.О.¹, Скатова А.В.¹, Борода А.В.², Братская С.Ю.¹

¹ *Институт химии ДВО РАН*

² *"Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского" ДВО РАН
e-mail privar.juliya@gmail.com*

Разработаны способы получения супермакропористых материалов на основе хитозана и карбоксиметилхитозана (КМХ) для применения в качестве монолитных сорбционных материалов и каркасов для трехмерного культивирования клеток.

Проанализировано влияние условий получения на состав (степень модификации сшивающим агентом), морфологию (размер пор и толщина полимерных стенок), степень набухания, реологические и фильтрующие характеристики криогелей, сшитых диглицидиловыми эфирами (ДГЭ) 1, 4-бутандиола (ДГЭ 1,4-БД), этиленгликоля (ДГЭ ЭГ), полиэтиленгликоля с $M \sim 500$ (ДГЭ ПЭГ). Установлено, что время гелеобразования в растворе низкомолекулярного хитозана (30 кДа) при комнатной температуре увеличивается в ряду сшивающих агентов ДГЭ ПЭГ < ДГЭ 1,4-БД < ДГЭ ЭГ, сшивка низкомолекулярного КМХ реализуется только в частично замороженных растворах за счет эффекта криоконцентрирования.

Все материалы характеризовались широкопористой структурой, размер пор увеличивался в ряду сшивающих агентов ДГЭ ПЭГ < ДГЭ 1,4-БД < ДГЭ ЭГ. В зависимости от условий сшивки степень набухания варьировала в диапазоне 2000-8000%, при одинаковом мольном отношении ДГЭ : полимер набухание и вклад свободной воды были выше для криогелей КМХ. Максимальный вклад в набухание полимерная фаза вносила при сшивке ДГЭ ПЭГ. Модуль Юнга полученных криогелей КМХ варьировал от 3 до 20 кПа, хитозана – от 20 до 55 кПа (при сжатии на 15%). В циклах приложения и снятия нагрузки было показано, что, в отличие от хрупких криогелей, сшитых глутаровым альдегидом, полученные материалы выдерживают несколько циклов деформации со сжатием на 75% и полностью восстанавливают форму при снятии нагрузки. Использование в качестве сшивающего агента ДГЭ ПЭГ значительно повысило эластичность криогелей хитозана по сравнению со сшивкой ДГЭ 1,4-БД.

Проведена оценка эффективности ферментативной деградации полимеров-прекурсоров и полученных криогелей хитозана и КМХ под действием бета-глюканазы и лизоцима. Показано, что скорость и полнота гидролиза криогелей хитозана в зависимости от сшивающего реагента снижаются в ряду ДГЭ ПЭГ > ДГЭ ЭГ > ДГЭ 1,4-БД.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00399-П).

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК С БОКОВЫМИ ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНОВЫМИ ЦЕПЯМИ МЕТОДАМИ АТРП И ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

В.К. Ревенко¹, 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].

В данной работе рассматриваются методы синтеза полимерных щеток с боковыми ПДЭС цепями методами гидросилилирования (1) и АТРП (2) (рис. 1).

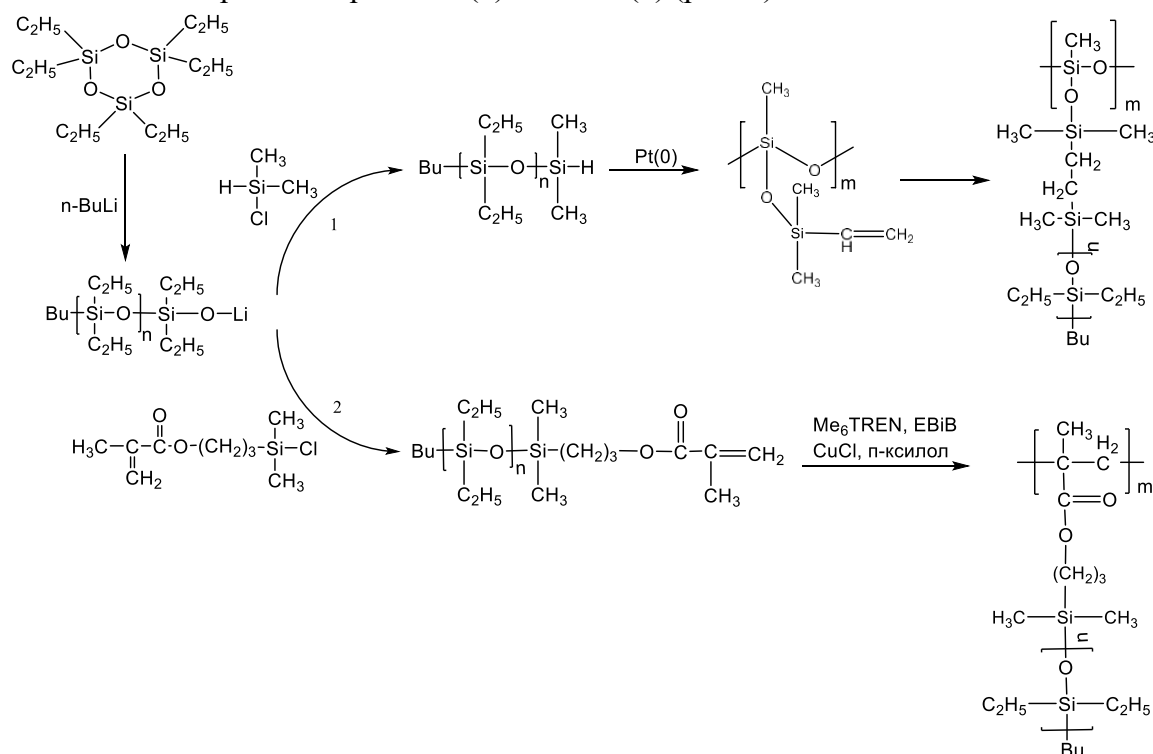


Рис. 1. Общая схема получения полимерных щеток

Ссылки

- [1] Bolisetty S, Rosenfeldt S, Rochette CN, Harnau L, Lindner P, Xu Y, Müller AHE, Ballauff M, *Colloid and Polymer Science*, **2008**, V. 287, P 129–138.
- [2] Bichler KJ, Jakobi B, Sakai VG, Klapproth A, Mole RA, Schneider GJ, *Macromolecules*, **2020**, V. 53, P 9553 – 9562.
- [3] Egorov SA, *Soft Matter*, **2012**, V. 8, P 3971–3979.
- [4] Yan Y, Shi Y, Zhu W, Chen Y, *Polymer*, **2013**, V. 54, P 5634–5642.

Стимулчувствительные микрогели для модификации поверхностей и создания ферментных биосенсорных систем

Рудаков Н.С.^{1,2}

¹МГУ им М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах

²МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

n.s.rudakov@yandex.ru

(Со)полимерные микрогели представляют собой высокоёмкие контейнеры, которые могут связывать значительные количества биологически активных соединений (в том числе и биомолекул). При этом обогащенная водой внутренняя среда подобных полимерных объектов способствует сохранению биологической активности и функциональности биомолекул. В то же время стимулчувствительные микрогели способны обратимо изменять свой гидрофильно-гидрофобный баланс в ответ на варьирование условий внешней среды (например, температуры, pH или состава растворителя), что позволяет им легко адаптироваться к поверхностям различной природы. Эти замечательные свойства открывают широкие возможности для использования подобных полимерных объектов для конструирования биосенсорных систем.

В данном исследовании в качестве стимулчувствительного микрогеля, обладающего двойной pH- и термочувствительностью, был использован сшитый сополимер на основе *N*-изопропилакриламида и диметиламинопропилметакриламида (катионный сомономер), а в качестве модельного фермента была выбрана глюкозооксидаза (pI 4,3).

Изучение формирования и свойств микрогелевых и микрогель-ферментных покрытий проведено с помощью методов пьезоэлектрического микровзвешивания с мониторингом диссипации и атомно-силовой микроскопии. Обнаружено, что при pH 9,5 незаряженный и гидрофобизованный микрогель хорошо адсорбируется и прочно удерживается на относительно гидрофобной золотой (модельной) поверхности. При pH 7 адсорбированный микрогель способен эффективно электростатически связывать глюкозооксидазу (в этих условиях микрогель заряжен положительно, а глобулы фермента несут суммарный отрицательный заряд). Установлено, что электростатическое взаимодействие с ферментом не приводит к десорбции микрогеля с поверхности или потере им своей термо- и pH-чувствительности.

Создание реальной биосенсорной системы проводили путём последовательной модификации поверхности планарных графитовых электродов пероксидчувствительным медиатором (наночастицами диоксида марганца), микрогелем (адсорбция при pH 9,5) и глюкозооксидазой (электростатическая иммобилизация при pH 7). Методом амперометрии установлено формирование на графитовой поверхности устойчивого микрогель-ферментного покрытия, позволяющего осуществлять количественное определение глюкозы, о чём свидетельствуют хорошие аналитические характеристики полученной биосенсорной системы. Исследовано влияние концентрации низкомолекулярной соли на микрогель-ферментное покрытие, и обнаружено выделение глюкозооксидазы из микрогелевого покрытия при инкубации в водном растворе хлорида натрия, концентрацию которого варьировали от 0 до 0,5 моль/л.

Благодарность

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-24-00424). Экспериментальные результаты (пьезоэлектрическое микровзвешивание с мониторингом диссипации и атомно-силовая микроскопия) были получены с использованием оборудования, приобретённого по Программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

ПОЛИ(НАТРИЙОКСИ)МЕТИЛСИЛОКСАН – УНИВЕРСАЛЬНАЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА

Селифонова А.А.¹ Ревенко В.К.,¹ Обрезкова М.А.,¹ Музафаров А.М.^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

e-mail: alina-selifonova@mail.ru

Ранее в ИСПМ РАН был разработан метод синтеза уникальной высокофункциональной полимерной матрицы - поли(натрийокси)метилсилоксана, на основе которой был синтезирован и исследован ряд гребнеобразных полиметилсилсесквиоксанов [1]. Однако, предложенный метод был сложен в техническом исполнении. Гидролитическую поликонденсацию проводили в высококипящем растворителе с очень медленным введением воды и одновременной отгонкой спирта.

Данная работа посвящена изучению синтеза поли(натрийокси)метилсилоксанов различной молекулярной массы методом гидролитической поликонденсации моно(натрийокси)метилдиэтоксисилана в максимально технологически простых и мягких условиях с достижением высокой ММ линейного поли(натрийокси)метилсилоксана, при этом не содержащего дефектных звеньев (рис. 1).

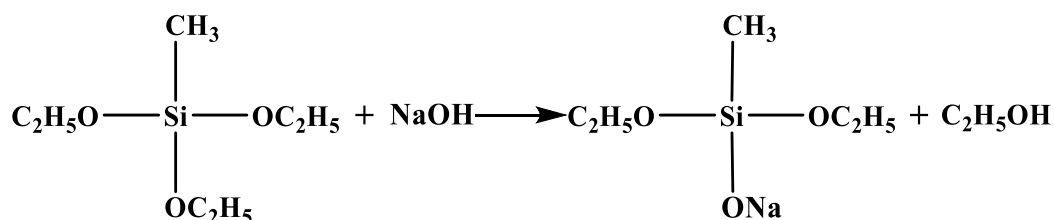


Рис. 1. Общая схема реакции ГПК натрийокси(метил)диэтоксисилана

Поли(натрийокси)метилсилоксан может быть обработан диметилвинилхлорсиланом и на базе такой матрицы может быть получена полифункциональная матрица, содержащая винильную группу в боковом заместителе (рис. 2).

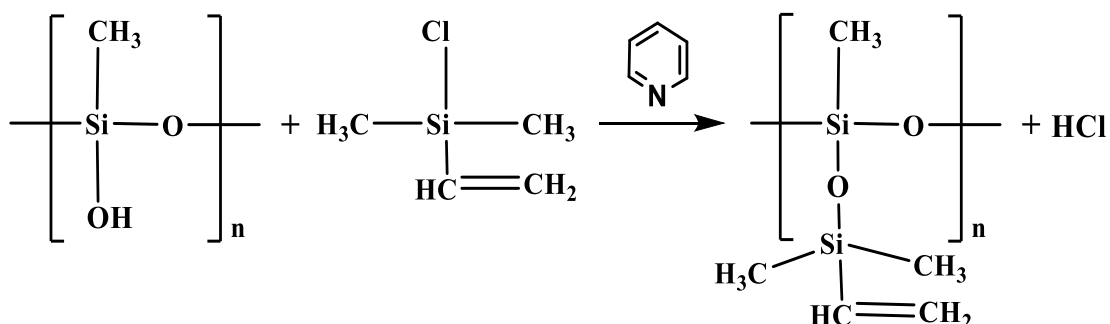


Рис. 2. Схема реакции блокирования поли(натрийокси)метилсилоксана винилдиметилхлорсиланом

Ссылки

[1] Obrezkova MA, Kalinina AA, Pavlichenko IV, Vasilenko NG, Mironova MV, Semakov AV, Kulichikhin VG, Buzin MI, Muzafarov AM, *Silicon*. **2015**, V. 7, P 177-189.

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА И 1-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

Семенова Т.А., Кузнецова Н.П., Иванова А.А., Поздняков А.С.

ИрИХ СО РАН

Лаборатория функциональных полимеров

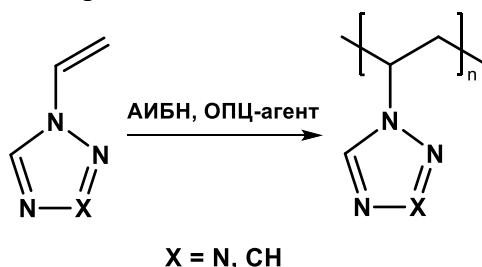
semjenova@irioch.irk.ru

Карбоцепные азолсодержащие полимеры обладают потенциалом для развития современных технологий, связанных с созданием энергоёмких композиций, субстанций медико-биологического назначения и разработкой функциональных материалов широкого спектра действия. К практически значимым свойствам поли-N-винилазолов относятся: гидрофильность, нетоксичность, биосовместимость, термостойкость и устойчивость к агрессивным средам [1-4].

Важным критерием в процессе синтеза полимерных материалов является контроль молекулярной массы и полидисперсности. Для этой цели могут быть использованы дитиоэферы, выступающие в качестве агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ-агенты).

В качестве объектов исследования были выбраны 1-винил-1,2,4-триазол и 1-винилтетразол. На роль ОПЦ-агентов были выбраны тритиокарбонаты, дитиокарбонаты и кстантогенаты различного состава.

Полимеризацию N-винилазолов проводили в присутствии азобисизобутиронитрила (АИБН) и различных агентов обратимой передачи цепи при соотношении $[M_0]:[ОПЦ-агент]=75:1$, $[АИБН]:[ОПЦ-агент]=1:2.5$ моль в среде ДМФА в течение 24 ч по схеме:



В результате с выходами до 90% синтезирован поли-1-винил-1,2,4-триазол и поли-1-винилтетразол с среднечисловыми молекулярными массами в диапазоне 30-95 кДа и полидисперсностью 1,2-1,6. Структурный анализ полимеров, проведенный с использованием методов ЯМР 1H и ^{13}C , подтвердил присутствие групп ОПЦ-агента в поли-1-винил-1,2,4-триазоле и поли-1-винилтетразоле.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] Elella MHA, Goda ES, Abdallah HM, Shalan AE, Gamal H, Yoon KR, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, V.167, P.1113–1125.
- [2] Elella MHA, Mohamed RR, ElHafeez EA, Sabaa MW, *Carbohydr. Polym.*, **2017**, V.173, P.305–311.
- [3] El-Hamshary H, Fouda MMG, Moydeen M, El-Newehy MH, Al-Deyab SS, Abdel-Megeed A, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2015**, V.72, P.1466–1472.
- [4] Прозорова ГФ, Поздняков АС, *ВМС*, **2022**, Серия С, Т.64, № 1, С.69-80.

ВЛИЯНИЕ АЛЬБУМИНА НА ПРОТЕКАНИЕ КОЛЛАПСА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В РАСТВОРАХ ПНИПАМ

Сименидо Г.А.¹, Зубанова Е.М.¹, Голубева Е.Н.^{1,2}

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

*2. Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова
simenido@yandex.ru*

Поли(Н-изопропилакриламид) (ПНИПАМ) является одним из представителей класса термочувствительных полимеров, система «ПНИПАМ-вода» обладает НКТР. Одним из биомедицинских применений ПНИПАМ являются покрытия для получения клеточных пластов. Взаимодействие с белками клеточной среды может оказывать влияние на температурный интервал коллапса полимерных цепей, что может затруднять процесс открепления клеток. Одним из методов, позволяющих «наблюдать» за процессом коллапса на микроуровне, является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в рамках методики спинового зонда с использованием нитроксильных радикалов. Молекулы зонда могут захватываться образующимися неоднородностями в растворе полимера, что позволяет определять их микрополяриность и микродинамику. Другим вариантом использования спектроскопии ЭПР является методика спиновой метки. В этом случае молекула радикала ковалентно связана с полимерной цепью, что позволяет определять подвижность самой полимерной цепи.

Целью данной работы стало установление влияния альбумина на температурный интервал коллапса полимерных цепей, микроструктуру и микродинамику водных растворов ПНИПАМ в присутствии альбумина. Для определения температуры фазового перехода использовался метод турбидиметрии, а для установления микроструктуры и микродинамики неоднородностей в растворах полимеров - спектроскопия электронного парамагнитного резонанса в рамках методик спинового зонда и спиновой метки. В качестве объектов исследования были использованы 1% водные растворы ПНИПАМ в присутствии 2,5, 5 и 10% бычьего сывороточного альбумина (БСА). С использованием нитроксильного радикала ТЕМПО в качестве спинового зонда было показано, что добавление бычьего сывороточного альбумина (БСА) к раствору ПНИПАМ при температурах, близких к НКТР (32 °С), приводит к увеличению доли молекул зонда, находящихся в полимерно-белковых неоднородностях, по сравнению с раствором без белка. При концентрациях белка порядка 10% образование неоднородностей в растворах наблюдалось уже при 25 °С. Также методом спектроскопии ЭПР с использованием спин-меченого ПНИПАМ показано, что коллапс полимерной цепи при 32 °С происходит быстрее при добавлении БСА: доля неподвижных частиц метки в глобуле растёт с увеличением концентрации белка. Форма линий спектров ЭПР спин-меченого ПНИПАМ при температурах ниже 31 °С и выше 35 °С не зависит от концентрации белка. Таким образом, показано, что альбумин способствует коллапсированию полимерных цепей в температурном интервале 33-35 °С, но не влияет на структуру ядра глобулы.

Благодарность

Благодарим группу профессора Костюка С.В. за синтез ПНИПАМ и спин-меченого ПНИПАМ. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00062).

ГИБРИДНЫЕ АЛЬГИНАТНЫЕ МИКРОГЕЛИ

Синельникова Д.Г.¹, Новоскольцева О.А.¹, Лойко Н.Г.²

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

² *ФИЦ Биотехнологии РАН*

sinelnikova.dasha@mail.ru

Комплексы на основе природных полиэлектролитов характеризуются низкой токсичностью, высокой биосовместимостью и биodeградируемостью и благодаря этому находят широкое применение в биомедицине, фармакологии, косметологии, пищевой промышленности и т.п. Одним из наиболее распространенных природных полисахаридов является альгинат. Практическое применение альгината, например, в биомедицинских и пищевых технологиях, сопряжено с высоким риском развития инфекций, что диктует необходимость обеззараживания используемых материалов. Известно, что катионные полиэлектролиты характеризуются высокой антимикробной активностью.

В данной работе впервые исследовано образование интерполиэлектролитных комплексов альгината Na(95%)/Ca(5%) (ISP, UK) с линейным синтетическим поликатионом, поли(N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмоний хлоридом) (ПДАДМАХ, Mw = 470 кДа, CPS, USA) с целью модификации альгинатных микрогелей и придания им биоцидных свойств.

Установлено, что альгинатные микрогели эффективно связывают ПДАДМАХ в водных растворах за счет образования электростатического комплекса. Определены области существования водорастворимых комплексов. Изучена устойчивость комплексов в водно-солевых растворах NaCl.

Установлено, что водорастворимые отрицательно заряженные комплексы альгинат – ПДАДМАХ проявляют биоцидную активность в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий, а также грибов благодаря деградации альгинатной матрицы в присутствии микроорганизмов и высвобождению биоцидного поликатиона, и представляют собой гибридные полимерные конструкции, являющиеся одновременно привлекательными и токсичными для патогенных микроорганизмов.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00124, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00124/>.

СОЗДАНИЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ МАТРИЦЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Соколов М.А., Белоусов С.И., Тенчурин Т.Х., Чвалун С.Н.

*НИИЦ «Курчатовский институт»
sokolov_mx@mail.ru*

Композиты на основе карбида кремния обладают высокой прочностью, химической и радиационной стойкостью при высоких температурах. Возможность получать карбидокремниевую керамику методом пиролиза полимерного прекурсора позволяет получать изделия различных форм и использовать их в различных областях. Перспективной областью применения данного материала является атомная промышленность. Авария на АЭС Фукусима показала необходимость замены сплавов циркония в качестве материала оболочек ТВЭЛов из-за возникающей при перегреве пароциркониевой экзотермической реакции с выделением водорода. Запатентованы способы изготовления многослойных трубок на основе карбидокремниевой керамики для оболочек ТВЭЛов [1]. Некоторые из них включают в себя создание армирующей матрицы из карбидокремниевых волокон.

В докладе представлен новый способ создания карбидокремниевой матрицы методом электроформования. Оптимизирован способ приготовления нетканого материала из раствора поликарбосилана в хлороформе методом электроформования. Регулирование интенсивности процесса отверждения нетканого материала позволяет добиться частичного оплавления полимерного мата на стадии пиролиза и образования разветвленной 3D структуры из карбидокремниевой керамики, пригодной для использования в качестве армирующей матрицы. В частности, при использовании в качестве приемного устройства графитового барабана получена матрица в форме трубки (рис.1). Предложенный способ получения карбидокремневых матриц технологически значительно проще и экономически выгоднее существующих методов, основанных на плетении карбидокремниевых волокон вокруг трубчатой подложки. Нетканый материал и керамическая матрица изучены методами электронной микроскопии, ИК спектроскопии, элементного анализа.



Рис. 1. Полученная карбидокремниевая матрица

Ссылки

[1] Способ изготовления керамической многослойной трубки для оболочки тепловыделяющего элемента ядерной энергетической установки. RU 2762000 C1 от 14.12.2021

ФОТОАКТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСАЗЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Сорочинская С.А., Заикин А.С., Копнов А.Ю., Звонова А.А., Большакова А.В.,
Аржакова О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический фак-т

НИЛ Структуры полимеров

sonyasorochinskaya@ya.ru

Разработка способа идентификации полимеров является важным шагом на пути к решению проблемы загрязнения окружающей среды, которая сейчас является актуальной задачей мирового ученого сообщества.

Целью работы является создание фотоактивных нанокomпозиционных материалов (ФНМ) на основе мезопористых полимерных матриц (МПМ) 10 различных полимеров, при введении в их объеме фоточувствительной добавки, обладающей сольватохромными свойствами и способной эффективно люминесцировать, а также исследование спектрально-флуоресцентных характеристик полученных материалов с последующей оценкой полярности полимеров для их идентификации. В качестве сенсорной добавки выбран оксазеновый краситель Нильский Красный (НК), обладающий чувствительностью к локальной полярности. Органический краситель НК является многообещающим флуорофором с ценными характеристиками: высокий квантовый выход, фотостабильность и сольватохромизм, нетоксичность, простота в использовании. Для оценки полярности в качестве мезопористых матриц были выбраны полимеры: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), поливинилхлорид (ПВХ), полиамид-6 (ПА), полилактид (ПЛА), поликапролактон (ПКЛ), полигидроксибутират (ПГБ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС). Выбор полимеров для создания МПМ обусловлен наибольшей распространенностью и востребованностью на настоящее время в мире.

МПМ на основе ПЭВП, ПТФЭ, ПКЛ, ПГБ, ПП получены по механизму межкристаллического крейзинга в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС), пористость составила 30-50%, размеры лимитирующих пор до 10 нм. На основе ПЭТФ, ПВХ, ПА, ПЛА, ПС получены МПМ по механизму классического крейзинга в присутствии ФАЖС, пористость составила 20-50%, размеры лимитирующих пор до 15 нм. Проведена работа по выбору оптимальных условий введения добавки, подобраны растворители, способные проникать в полимеры. В результате получены ФНМ с прокрашиванием по всей толщине

Исследованы фотоактивные свойства материалов: спектральные отклики НК в полимерах совпадают с откликами растворов соответствующих мономеров, что говорит о чувствительности НК на твердую среду, проанализировано влияние концентрации НК на эффективность идентификации, проведена оценка полярности полимеров по батохромному сдвигу люминесценции НК в материалах и составлена соответствующая шкала полярности. Таким образом, в работе выбраны матрицы, исследовано поведение полимеров, выбраны условия введения сольватохромной добавки, охарактеризованы свойства полученных ФНМ. Показано, что сольватохром НК дает отклик в полимерных матрицах, что позволяет идентифицировать широкий круг полимеров для их правильной утилизации.

Особая благодарность Сажникову В.А. за научную консультацию.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОНТАКТОВ В КОМПОЗИТЕ MIL-127/PoPD

Сызганцева М.А.¹, Сызганцева О.А.²

¹РХТУ имени Д.И. Менделеева, ²МГУ имени М.В. Ломоносова
syzgantseva.m.a@muctr.ru

В течение последних десятилетий металл-органические каркасные полимеры (МОКП) и композиты на их основе привлекают внимание исследователей при поиске мембран с оптимальными характеристиками для процессов очистки воды и воздуха. Одним из примеров является разработка мембран для выделения ионов серебра и золота из жидких промышленных и бытовых отходов с возможностью их дальнейшего восстановления. Высокопористая структура МОКП и широкие возможности для модификации их структуры способствуют увеличению интереса к этой тематике [1, 2].

Предложенный в работе [3] композит МОКП-полимер, состоит из каркаса MIL-127 и поли-о-фенилендиамина (PoPD), синтез проводился в среде сверхкритического CO₂ (ScCO₂). Для исследования механизма экстракции серебра и селективности этого процесса было проведено теоретическое моделирование комплексов металл-PoPD, выполненное с помощью теории функционала плотности (DFT). Оно показало, что исследованные нами комплексы металл-PoPD (Ni²⁺, K⁺, Mg²⁺ и др.) имеют такую структурную конфигурацию, которая требует значительной переориентации олигомера в поре и, следовательно, общего разрушения контактов МОКП-полимер. Таким образом, экстракция этих катионов металлов невыгодна, поскольку она заставляла бы полимерные цепи принимать пространственные конфигурации, несовместимые со структурой МОКП-полимер. В отличие от этого, образование комплекса серебро-PoPD совместимо с расположением олигомера в порах МОКП, что позволяет реализоваться оптимальной трехмерной укладке комплексов серебро-PoPD. Кроме того, серебро характеризуется образованием в среднем большего числа координационных связей с азотсодержащими группами PoPD, что и обуславливает более высокую селективность мембраны по отношению к нему.

Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Ссылки

- [1] Wu D., Zhang P. F., Yang G. P., Hou L., Zhang W. Y., Han Y. F., Liu P., Wang Y. Y., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, V. 434, P. 213709. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213709>
- [2] Xue T., He T., Peng L. et al., *Science Advances*, **2023**, V. 9, P. eadg4923. <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.adg4923>
- [3] Xue T., Peng L., Syzgantseva O. A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, V. 62, P. e202309737. <https://doi.org/10.1002/anie.202309737>

Новый метод синтеза фуллеренсодержащих полимерных материалов

Усманов Р.Т., Чепенко Д.С., Поздняков А.С.

ИрИХ СО РАН

Лаборатория функциональных полимеров

e-mail: usmanov@iriokh.irk.ru

Фуллерен C_{60} является наиболее изученным представителем гомологического ряда фуллеренов. Он обладает уникальными физико-химическими и биологическими свойствами. Благодаря большому количеству кратных связей и особому строению, молекула C_{60} способна выступать как акцептор электронов. В следствии этого фуллерен эффективно образует донорно-акцепторные комплексы. Использование C_{60} в качестве функциональной добавки в различных полимерных системах позволяет получать материалы с комплексом ценных свойств. Нами разработан эффективный метод синтеза полимерных нанокомпозитов с углеродными наночастицами основанный на способности фуллеренов формировать кластеры в растворах [1]. В качестве стабилизирующей полимерной матрицы использовали поли-N-винилимидазол и поли-N-винилпирролидон, способные образовывать донорно-акцепторные комплексы с фуллереном [2]. Оба полимера находят широкое применение в фармацевтике и обладают такими важными свойствами как гидрофильность, способность к комплексообразованию, биосовместимость и т.д.

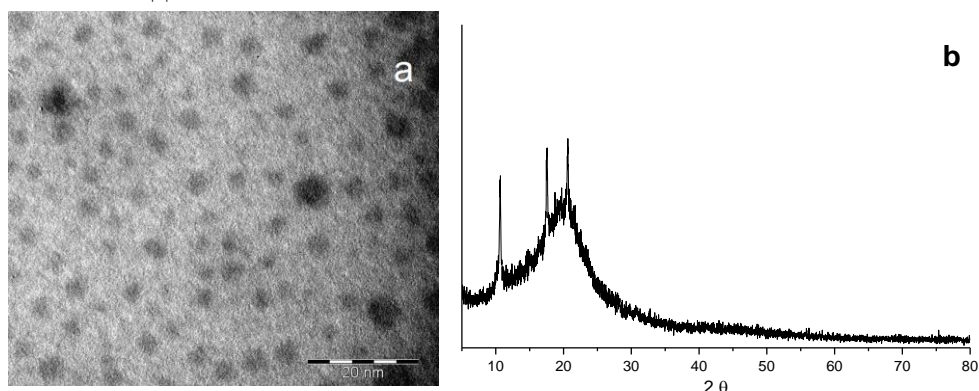


Рис. Характерные дифрактограмма и микрофотография нанокомпозита

Полученные нанокомпозиты с содержанием фуллерена C_{60} от 1 до 12 масс.% характеризуются размерами наночастиц от 2 до 6 нм (рис. а). Согласно данным РФА нанокompозита углеродные наночастицы сформированы гранцентрированной кубической кристаллической решёткой фуллерена C_{60} (рис. b).

В настоящее время в рамках разработанного подхода проводятся исследования по введению в поли-N-винилазолы фуллеренов, содержащих кислотные группы ($-OH$, $-SO_3H$, $-HPO_3$), с целью получения на их основе протон-проводящих мембран.

Благодарность

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

Ссылки

[1] Заявка на изобретение № 2023114391/04(030580)

[2] Shurygina IA, Prozorova GF, Trukhan IS, Korzhova SA, Dremina NN, Emel'yanov AI, Say OV, Kuznetsova NP, Pozdnyakov AS, Shurygin MG., *Nanomaterials*, **2022**, V.12, P 16.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ЛАКТИДА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Фомина Ю.С., Загоскин Ю.Д.

*НИИ «Курчатовский институт»
ledy_uylia-98@mail.ru*

В настоящее время биоразлагаемые амфифильные блок-сополимеры лактида и этиленгликоля представляют особый научный интерес в области доставки лекарственных препаратов и тканевой инженерии благодаря своей способности к самоорганизации с образованием гидрогелей (рис. 1). Вследствие возможности удерживать большое количество воды или биологических жидкостей такие материалы являются проницаемыми для метаболитов, что обуславливает их биосовместимость и возможность применения в медицинской области [1].

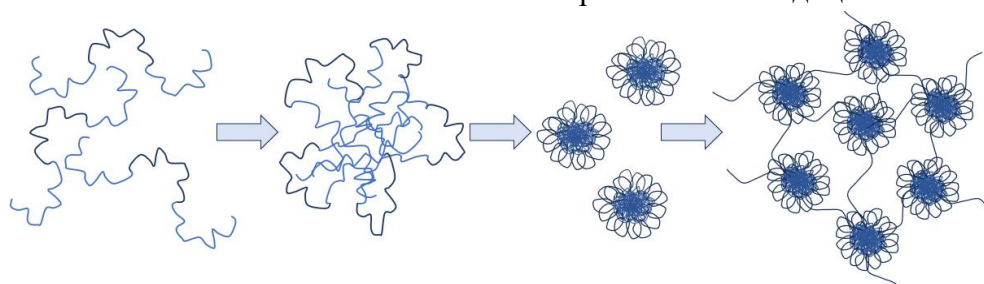


Рис. 1. Процесс самоорганизации тройного блок-сополимера лактида и этиленгликоля

В настоящей работе была синтезирована серия тройных блок-сополимеров с различным гидрофильно-гидрофобным балансом. Синтез проводили в расплаве в запаянных вакуумированных ампулах, в качестве катализатора использовали 2-этилгексаноат олова (II). Из синтезированных сополимеров методами замены растворителя были получены гидрогелевые материалы. 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 (КИСИ-«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.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2021-1357.

Ссылки

[1] Фомина Ю.С., Семкина А.С., Загоскин Ю.Д. и др. *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. №5. С. 682-704.

ВЛИЯНИЕ ТОЧЕК РАЗВЕТВЛЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ЦВИТТЕРИОННОГО И НЕИОННОГО ПАВ

Хао У., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

*МГУ имени М.В.Ломоносова, 199991, Москва, Ленинские Горы 1
Theohao51@gmail.com*

В последние десятилетия одним из предметов активных научных исследований являются вязкоупругие растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы ПАВ являются амфифильными и при концентрациях выше критической концентрация мицеллообразования образуют различные по структуре агрегаты, среди которых можно выделить червеобразные мицеллы. Подобные длинные объекты образуют плотную сетку зацеплений, что придает вязкоупругие свойства раствору. Так как взаимодействие между молекулами ПАВ в мицелле является нековалентным, формирование мицелл можно контролировать путем добавления со-ПАВ. Благодаря уникальным вязкоупругим свойствам растворы ПАВ широко используются в нефтяной промышленности, медицине, бытовой химии и т. д.

В работе исследована смешанная система ПАВ на основе цвиттерионного ПАВ ОАПБ (олеил амидопропил бетаин) и со-ПАВ ОАПА (олеил амидопропил амин). ОАПА является неионогенным ПАВ в щелочной среде, поскольку аминогруппа ОАПА не заряжена. Эксперименты проводились при фиксированной общей молярной концентрации и с различным соотношением между цвиттерионным ПАВ и со-ПАВ.

Вязкоупругие свойства системы, полученные методом ротационной реометрии, и крио-ПЭМ изображения позволили получить закономерности изменения структура-свойства. ОАПБ образует червеобразные мицеллы в водной среде. При увеличении доли ОАПА вязкость растворов снижалась, однако величина модуля накоплений в области плато (модуль упругости), наоборот, увеличивалась. Это указывает образование точек ветвления в мицеллах, благодаря которым релаксация напряжения происходит быстрее, чем в случае линейных мицелл. С помощью крио-ПЭМ получены изображения, где наблюдалось формирование червеобразных мицелл с у-образными соединениями – точками ветвления. При увеличении доли со-ПАВ (1:10) наблюдалось разделение фаз на насыщенную ПАВ и фазу с малой концентрацией ПАВ. Удивительно, но вязкости обеих фаз были близки вязкости воды. С помощью крио-ПЭМ получены изображения фазы, насыщенной ПАВ, где наблюдалось формирование насыщенной мицеллярной сетки червеобразных мицелл без торцевых частей, соединенных друг с другом точками ветвления в трехмерную гигантскую сетку. Такие сетки были предсказаны в литературе, но их свойства и структура оставались не изученными. Изменение формы агрегатов и фазовое разделение было объяснено с точки зрения изменения кривизны агрегатов и энтропийного выигрыша при образовании ветвлений.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКАФФОЛДОВ ИЗ ПОЛИЛАКТИДА

Хмелевский А.А.^{1,2}, Князев Н.В.^{1,2}, Крупнин А.Е.¹, Несмелов А.А.¹, Побежимов В.В.¹

¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

²*Московский физико-технический институт*

khmelevskii.aa@phystech.edu

Одним из перспективных направлений в регенеративной медицине является замещение дефектов костных тканей с использованием скаффолдов – трёхмерных пористых клеточных каркасов. Данные медицинские изделия могут создаваться с использованием синтетических биосовместимых биоразлагаемых материалов, таких как полилактид. Скаффолды из полилактида можно изготавливать методом 3D печати, что позволяет получать персонафицированные скаффолды сложной структуры. Изменяя их параметры, можно получать изделия с различной архитектурой и свойствами. [1,2] Будучи помещенными на место дефекта, они поддерживают восстановление организма, разлагаясь и постепенно замещаясь клетками. Одним из требований, которые выдвигаются к регенеративным изделиям является сохранение требуемых механических свойств, сопоставимых с нативной костной тканью, на протяжении всего времени действия.

Механические свойства скаффолдов на основе полилактида зависят как от химических свойств полимерного материала, так и от структуры самого изделия. В процессе деградации имплантата, преимущественно путём гидролитической деструкции, меняются его молекулярная масса, степень кристаллизации и, следовательно, физико-механические свойства[2]. Прочность и характер деформации являются крайне важными характеристиками, определяющими способность медицинского изделия выполнять свои функции.

В этой работе рассматривается изменение механических свойств скаффолдов на основе полилактида в процессе их деградации *in situ*. Объектом исследования являются три группы гироидных скаффолдов, изготовленных с применением 3D печати и отличающихся по структуре. Образцы были подвержены ускоренной деградации при температуре 55 °С. Механические испытания на одноосное сжатие проводились с помощью комплекса оборудования Instron при температуре 37°С. В работе описано изменение модуля упругости, предела и деформации текучести, изменение характера деформации скаффолдов.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Ссылки

[1] H. Tsuji, K. Nakahara, K. Ikarashi, Poly(L-Lactide). 8. High-Temperature Hydrolysis of Poly(L-Lactide) Films with Different Crystallinities and Crystalline Thicknesses in Phosphate-Buffered Solution, *Macromol. Mater. Eng.* 286(7) (2001) 398-406.

[2] G. Gorrasi, R. Pantani, Hydrolysis and Biodegradation of Poly(lactic acid), in: M. Di Lorenzo, R. Androsch (Eds.), *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, *Advances in Polymer Science*, Springer, Cham, 2017, vol. 279, pp. 119-151.

СОВРЕМЕННЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ 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] 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 (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).

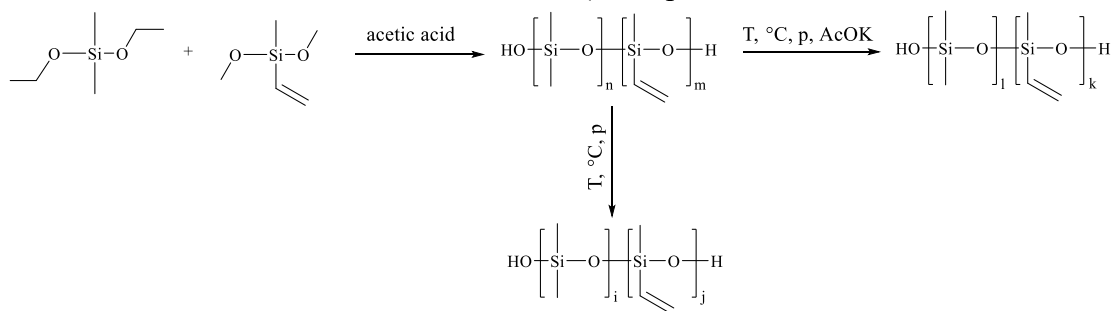


Рис. 1. Общая схема синтеза функциональных сополимеров

Благодарность

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-73-30028).

Ссылки

- [1] I.V. Bezsudnov, A.G. Khmelnitskaia, A.A. Kalinina, S.A. Ponomarenko. *Rus Chem Rev*, **2023**, V. 92, RCR5070
- [2] A. Mancuso, M. Tarsitano, B.P. Udongo, M.C. Cristiano, D. Torella, D. Paolino, M. Fresta. *Int J Cosmet Sci*, **2022**, V. 44, P. 514
- [3] A. Olejnik, B. Sztorch, D. Brzakalski, R.E. Przekop. *Materials (Basel)*, **2022**, V. 15
- [4] A. Kalinina, N. Strizhiver, N. Vasilenko, N. Perov, N. Demchenko, A. Muzafarov. *Silicon*, **2014**, V. 7, P. 95

4D-ПЕЧАТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Холхоев Б.Ч.¹, Бардакова К.Н.^{2,3}, Матвеев З.А.¹, Никишина А.Н.¹, Епифанов Е.О.², Ефремов Ю.М.³, Тимашев П.С.^{2,3,4}, Бурдуковский В.Ф.¹

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

³ Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова

⁴ Московский государственный университет

holh_bat@mail.ru

4D-печать представляет собой развивающуюся область аддитивного производства трехмерных структур на основе полимеров с эффектом памяти формы (ЭПФ). Однако большинство известных в настоящее время полимеров с ЭПФ для 4D-печати обладают недостаточной механической прочностью и термостойкостью, что существенно ограничивает потенциальные области их применения (например, в авиакосмической отрасли и промышленности конструкционных материалов).

Нами предложены новые фоточувствительные композиции на основе линейных ароматических гетероцепных полимеров (поли-N,N'-(*m*-фенилен)изофталамида или поли-2,2'-(*n*-оксидифенилен)-5,5'-добензимидазола), ди- и трифункциональных кросс-линкеров и реакционноспособного растворителя [1,2]. В результате УФ-инициированной фотополимеризации в процессе LCD 4D-печати происходит быстрое отверждение композиций с образованием материалов, которые характеризуются превосходной механической прочностью (до 140 МПа) и высокой термостойкостью (> 350°C). Кроме того, структуры на основе полученных материалов демонстрируют ЭПФ при температуре перехода >150°C (рис. 1).



Рис. 1. Демонстрация ЭПФ трехмерной структуры, сформированной с использованием LCD 4D-печати.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-73-10011).

Ссылки

[1] Kholkhoev BC, Bardakova KN, Epifanov EO, Matveev ZA, Shalygina TA., Atutov EB, Voronina SY, Timashev PS, Burdukovskii VF, *Chem. Eng. J.*, **2023**, V.454, P.140423.

[2] Bardakova KN., Kholkhoev BC., Farion IA, Epifanov EO, Korkunova OS, Efremov YM, Minaev NV, Solovieva AB, Timashev PS, Burdukovskii VF, *Adv. Mater. Technol.*, **2022**, V. 7, P 2100790.

ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Хчоян А.Г.^{1,2}, Белова А.С.¹, Кононевич Ю.Н.¹, Ионов Д.С.³, Сажников В.А.³, Ханин Д.А.¹, Никифорова Г.Г.¹, Васильев В.Г.¹, Музафаров А.М.^{1,4}

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

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

³Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

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

e-mail: khchoyan.arevik@mail.ru

Полисилоксаны являются одними из наиболее перспективных полимеров благодаря таким свойствам, как высокая эластичность, гибкость, гидрофобность, термическая стабильность, биоинертность и низкая токсичность. Силоксановые соединения являются удобными матрицами для прививки флуорофоров, так как обладают широким рядом и доступностью исходных соединений, что позволяет синтезировать полимеры различного строения.

Производные 9,10-дифенилантрацена (DPA) часто используются в качестве излучателей в системах с ап-конверсионной флуоресценцией, поэтому прививка DPA на полисилоксаны различного строения позволит получить полимерные материалы с ап-конверсионными свойствами. Кроме того, актуальной задачей является исследование систем с мономер-экимерной флуоресценцией на основе силоксановых матриц и производных дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂), которые представляют особый интерес для создания сенсоров и светоизлучающих слоев в OLED-технологиях.

В данной работе были получены полидиметилсилоксаны с распределенными по цепи фрагментами флуорофоров – DBMBF₂-OMe и DPA (Рис. 1).

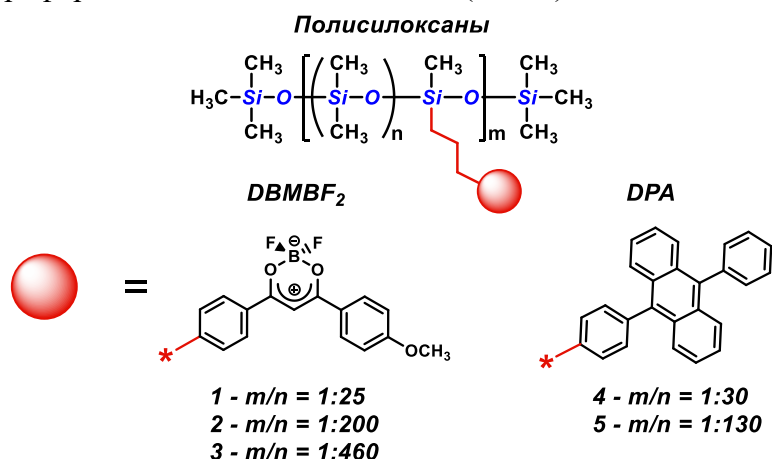


Рис. 1. Полидиметилсилоксаны, содержащие распределенные по цепи фрагменты DBMBF₂-OMe **1 - 3** и DPA **4, 5**

Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Также были изучены вязкоупругие и фотофизические свойства полученных полисилоксанов в растворе и в твердом виде.

Полученные полимеры обладают свойствами, которые делают их перспективными объектами для использования в оптических и сенсорных материалах, а также в биовизуализации.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БЕНЗОНИТРИЛСОДЕРЖАЩИХ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ НА ПРОЦЕСС ПОСТОТВЕРЖДЕНИЯ СМОЛ НА ИХ ОСНОВЕ

Часовских А.А., Морозов О.С., Терехов В.Е.

*Кафедра химической технологии и новых материалов,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва
artem.chasovskikh@chemistry.msu.ru*

Процесс поликонденсации фталонитрильных смол технологически разделяется на два основных этапа: отверждение – нагрев смеси мономеров до 180-190°C, с получением слабо сшитого форполимера, состоящего преимущественно из полиизоиндолиновых цепочек, и постотверждение, который подразумевает нагрев и длительную выдержку полимера при более высоких температурах (270-350°C), с образованием трехмерной плотно сшитой структуры, содержащей полиизоиндолиновые, фталоцианиновые и триазиновые фрагменты. Так в работе [1] была продемонстрирована возможность сополиконденсации бензонитрилов с фталонитрилами. При этом известно, что фталонитрильные мономеры, содержащие бензонитрильную группу, могут выступать в качестве активных разбавителей.

Целью нашей работы является синтез нового мономера 4-(3-цианофенокси)фталонитрила, и сравнение механических свойств изготовленных из составов на его основе пластиков с аналогичными 4-феноксифталонитрилом и 4-(4-цианофенокси)фталонитрилом. Их структуры представлены под соответствующими номерами (1, 2 и 3) на рисунке

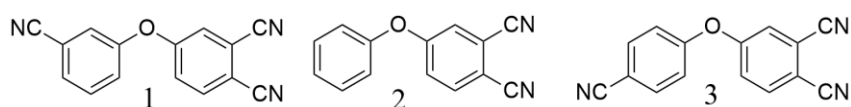


Рис. 1. Структуры вышеприведенных мономеров

Для синтеза 4-(3-цианофенокси)фталонитрила в качестве исходного соединения был выбран 4-гидроксibenзальдегид. Сперва вещество подвергали реакции нуклеофильного замещения с 4-нитрофталонитрилом, а после промежуточный альдегид вступал в реакцию с раствором аммиака и йодом. Полученное соединение было охарактеризовано методом ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии. Температура плавления была определена методом ДСК.

Чтобы оценить реакционную способность нитрильной группы в ходе поликонденсации и сравнить механические свойства пластиков, для каждого состава были получены изотермы вязкости при различных температурах, а также температурный профиль вязкости. Для постотвержденных при различных температурах (от 270°C до 330°C) пластиков были определены температуры стеклования соответствующих составов методом ДМА. По совокупности полученных данных определенно влияние наличия и местоположения циано-группы на ход поликонденсации.

Благодарности

Материалы для конференции выполнены в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания

Список литературы

[1] V.E. Terekhov, V.V. Aleshkevich, E.S. Afanaseva, S.S. Nechausov, A.V. Babkin, B.A. Bulgakov, A.V. Kepman, V.V. Avdeev *Reactive and Functional Polymers*, **139**, 34–41. (2019)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИКАТИОНОВ НА АДсорбЦИЮ ИОНОВ МЕДИ КАОЛИНИТОМ

Чернов В.Е.¹, Киушов А.А.¹, Якименко О.С.², Панова И.Г.¹

*МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет¹ и факультет почвоведения²
e-mail: slavachernov111@yandex.ru*

Загрязнение почв промышленными токсикантами, в том числе ионами тяжелых металлов, представляет собой глобальную экологическую проблему. Не менее серьезной проблемой является стремительная деградация почвенного покрова вследствие эрозионных процессов, приводящая к ухудшению гидрофизических свойств почв и их плодородия. Эффективным методом борьбы с эрозией является использование полиэлектролитов (ПЭ) и полиэлектролитных комплексов (ПЭК), способных стабилизировать почвенную структуру. При этом известно, что ПЭ и ПЭК преимущественно взаимодействуют с наиболее активными ее компонентами – глинистыми минералами. Но природные алюмосиликаты во многом определяют и способность почвы к связыванию ионов металлов и снижению их биологической доступности. Представляло интерес выяснить, как модификация полимерами повлияет на способность глинистого минерала связывать тяжелые металлы. Цель работы заключалась в определении параметров адсорбции ионов меди на частицах природного каолинита до и после его модификации положительно заряженными ПЭ: хитозаном и поликомплексом хитозан/гуматы калия.

Показано, что слабокислой среде между карбоксильными группами гуматов и аминокетонами хитозана происходит электростатическое взаимодействие. В результате формируются поликомплексы хитозан/ГумК. Устойчивыми к фазовому разделению в водной среде являются нестехиометрические ПЭК с высоким зарядовым избытком одного из компонентов. Для модификации глины был использован агрегативно устойчивый катионный ПЭК с пятикратным избытком заряда хитозана, $[\text{NH}_3^+]/[\text{COO}^-] = 5$.

Взаимодействие каолинита с хитозаном и ПЭК изучали методами лазерного микроэлектрофореза и УФ-спектроскопии. Полученные данные свидетельствовали о количественном связывании поликатионов с частицами глины. Предельная адсорбция составила 1,1 мг хитозана/ 1 г минерала и 6,25 мг ПЭК/ 1 г минерала. Количественный характер связывания позволил получить образцы каолинита, модифицированные хитозаном и поликомплексом хитозан/гуматы в условиях максимального насыщения поликатионами.

Содержание несвязанных ионов меди в равновесных системах “каолинит- CuSO_4 ” определяли методом УФ-спектроскопии. Математическую обработку изотерм сорбции и оценку характеристических параметров адсорбции проводили с использованием двух моделей, Ленгмюра и Фрейндлиха. Полученные результаты свидетельствуют об участии в связывании меди разнообразных видов сайтов с различной активностью по отношению к ионам металла. Установлено, что по адсорбционной емкости сорбенты образуют ряд Каолинит \leq Каолинит-ПЭК < Каолинит-Хитозан. То есть, связывание ПЭ с глинистым сорбентом не ухудшает, а даже может способствовать улучшению связывающей способности полимер-минерального композита за счет появления новых, более активных центров.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ, проект № 23-Ш07-13.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ С 5-ФТОРУРАЦИЛОМ

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

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород
aleksandr.tchicharov@yandex.ru*

Одним из многообещающих направлений в противоопухолевой терапии является использование полианионов для таргетной доставки лекарственных средств. Подобный подход позволяет минимизировать токсическое действие лекарственных препаратов на здоровые клетки. Полианионы должны соответствовать следующим требованиям: низкие молекулярная масса (<100 кДа) и полидисперсность по молекулярной массе [1]. Развитие RAFT-полимеризации позволило синтезировать удовлетворяющие данным условиям полимеры – например, полиметакриловую кислоту (ПМАК), обладающую иммуномодулирующими свойствами.

С использованием агента обратимой передачи цепи кумилдитиобензоата, нами был получен образец узкодисперсной ПМАК. Синтез проводился в запаянной дегазированной ампуле, молекулярно-массовые характеристики (ММХ) исследованы методом ГПХ с предварительным метилированием ПМАК. ММХ определялись по стандарту полиметилметакрилата ($M_n \cdot 10^{-3} = 31.8$; $M_w \cdot 10^{-3} = 37.3$; $D = 1.17$). Для удаления серосодержащей конечной группы агента раствор ПМАК был нагрет с избытком пероксида бензоила. Структура полученного полимера была охарактеризована методами ¹H ЯМР-спектроскопии и УФ-спектроскопии. Схема синтеза представлена на рисунке 1:

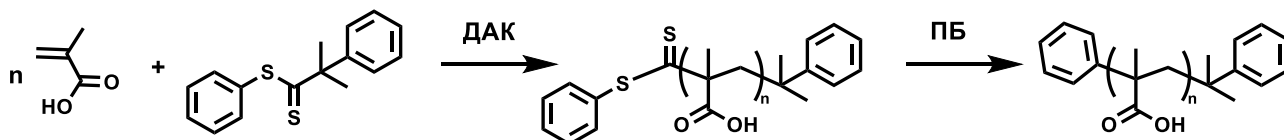


Рис. 1. Схема синтеза полиметакриловой кислоты

Комплекс ПМАК и 5-фторурацила был образован путем сливания растворов полимера и лекарственного препарата. Методами УФ- и ИК-спектроскопии было установлено, что одна молекула 5-фторурацила преимущественно конъюгирует с двумя макромолекулами. Исследование фармакокинетики комплексов на лабораторных животных показало, что полимерный комплекс пролонгирует высвобождение препарата, а также характеризуется распределением по органам и тканям, отличным от 5-фторурацила вне комплекса.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 23-13-00342).

Ссылки

[1] Zhukova OV, Ryabov SA, Zaitsev SD, Kuznetsova OV, Gavrilova DM, Archipova EV, Golovacheva AA, Volkova YS, *International Journal of Applied Pharmaceutics*, **2019**, V.11, P 214–219.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДЕПРЕССОРНЫХ И ВЯЗКОСТНЫХ ПРИСАДОК В ПРИСУТСТВИИ ДИТИОБЕНЗОАТА - ЭФФЕКТИВНОГО РЕГУЛЯТОРА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ

Шанвар С., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный Университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: Sameehshanwar.1995@gmail.com*

Присадки на полимерной основе часто используются в качестве эффективных компонентов, улучшающих низкотемпературные свойства дизельных топлив (ДТ), минеральных масел и нефти, а также загустителей для масел и смазок [1, 2]. Эффективность полимерных присадок, применяемых для перечисленных выше нефтепродуктов, определяется их молекулярно-массовыми характеристиками и стабильностью при воздействии различных внешних физических и химических факторов [1].

Присадки на основе гомополимера стеарилметакрилата (СМА), сополимеров высших алкилметакрилатов C₁₀-C₁₄ (АМА) с СМА и блок-сополимеров (АМА-б-СМА) синтезировали методом обратимой передачи цепи (ОПЦ) в присутствии 2-пропил-2-цианодитиобензоата (ПТБ), который позволяет получить полимеры с четко заданными значениями молекулярной массы (в интервале 10000 – 130000 Da) и низкой полидисперсностью (1.1-1.5).

Полимеры, полученные на основе АМА и СМА, использовались в качестве депрессорных присадок к ДТ. Среди изученных гомополимеров, статистических и блок-сополимеров наибольшую эффективность в качестве депрессорных присадок показали статистические сополимеры СМА : АМА (80 : 20) с молекулярной массой около 60000 Da (температура застывания ДТ с вводимой присадкой концентрации 1600 ppm равна минус 29°C). Показано, что эффективность широкодисперсных образцов в отличие от присадок, полученных методом ОПЦ, ограничена в области высоких концентраций, что может негативно сказаться на варьировании концентрации присадок в промышленных условиях для разных видов топлив.

Гомо-полимеры на основе АМА использовались в качестве вязкостных присадок к минеральному маслу для улучшения индекса вязкости. Установлено, что введение присадок с молекулярной массой (10000-50000 Da) позволяет улучшить вязкостно-температурные характеристики минерального масла и достичь значений индекса вязкости (150-200).

Показано, что присадки с дитиоэфирными концевыми фрагментами по сравнению с полимерами, полученными методом традиционной радикальной полимеризации, обладают повышенной термической и термоокислительной стабильностью. Выявлено, что низкомолекулярные полимеры, синтезированные в условиях обратимой передачи цепи также характеризуются более высокой стабильностью к механической деструкции.

Ссылки

- [1] Nasser M. R. Acrylic Polymers as Additives for Engine Oil: A Historical Perspective // Crude Oil – New Technologies and Recent Approaches [Internet]. 2022. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.98867>
- [2] Гришин Д.Ф. Депрессорные, противоизносные и антиокислительные присадки к гидроочищенным дизельным топливам с низким и ультранизким содержанием серы // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 489-502.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИАНИОНОВ И ПОЛИКАТИОНОВ НА АКТИВНОСТЬ БАКТЕРИОФАГА, С ЦЕЛЬЮ ЕГО ИНКАПСУЛЯЦИИ

Мусин Е.В.¹, Ким А.Л.¹, Дубровский А.В.¹, Арискина Е.В.², Кудряшова Е.Б.², Тихоненко С.А.¹

¹ИТЭБ РАН, ²ИБФМ РАН
eglork@gmail.com

Для решения проблемы антибиотикорезистентности необходимым является не только разработка новых антибиотиков, но и новых подходов в лечении бактериальных инфекций. Одним из таких перспективных подходов является применение бактериофагов. Бактериофаги представляет собой вирусы, характеризующиеся способностью к избирательному инфицированию бактериальных клеток и не угрожающие клеткам эукариот. Развитию фаготерапии препятствует сложность сохранения жизнеспособности бактериофагов при их доставке в очаг воспаления. Таким образом, необходима разработка эффективной системы доставки, способной защитить бактериофаг от внешней среды. Одним из способов создания системы, защищающей бактериофаг, является инкапсулирование бактериофага в полиэлектролитные микрокапсулы (ПМК), которые хорошо зарекомендовали себя в качестве микроконтейнеров для адресной доставки лекарств[1-3]. Однако, для того чтобы инкапсулировать бактериофаг в ПМК необходимо изучить влияние полиэлектролитов на его жизнеспособность.

В работе изучалось влияние полиаллиламина (ПАА), полиаргинина (ПАРг), полистиролсульфоната (ПСС), декстрансульфата и декстрана на активность колипротейного бактериофага. Показано, что ПАА снижает жизнеспособность бактериофага в диапазоне от 0,05 мг/мл до 5 мг/мл. ПАРг оказывает меньшее ингибирующее действие (чем ПАА) на активность бактериофага, что может быть связано с заряженной NH⁺ группой полиэлектролита (которая обеспечивает взаимодействие с капсидом фага), расположенной рядом с незаряженной группой NH₂, которая, как правило, предотвращает связывание полиэлектролита с капсидом. Было показано, что ингибирование бактериофага имеет электростатическую природу, и использование высокой ионной силы предотвращает образование комплекса ПАА-белок-капсид. ПСС не влияет на бактериофаг при увеличении концентрации с 0,05 мг/мл до 1 мг/мл, но снижает его жизнеспособность при концентрации 5 мг/мл, что связано с возникновением гидрофобного взаимодействия между капсидом и ПСС. Декстрансульфат ингибирует активность бактериофагов на 20–30%, а декстран на 80%, что также связано с гидрофобным взаимодействием. Также было показано, что изученные полиэлектролиты не влияют на выживаемость *E.coli*.

Ссылки

- [1] De Koker, S.; Naessens, T.; De Geest, B.G.; Bogaert, P.; Demeester, J.; De Smedt, S.; Grooten, J., *J. Immunol.* 2010, V.184, P. 203–211
- [2] De Geest, B.G.; De Koker, S.; Sukhorukov, G.B.; Kreft, O.; Parak, W.J.; Skirtach, A.G.; Demeester, J.; De Smedt, S.C.; Hennink, W.E., *Soft Matter* 2009, V 5, P. 282–291.
- [3] Borodina, T.N.; Rumsh, L.D.; Kunizhev, S.M.; Sukhorukov, G.B.; Vorozhtsov, G.N.; Feldman, B.M.; Markvicheva, E.A., *Biochemistry Suppl. Ser. B Biomed. Chem.* 2008, V.2, P.88–93.